

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application: 2003年11月17日

出願番号 Application Number: 特願2003-386207

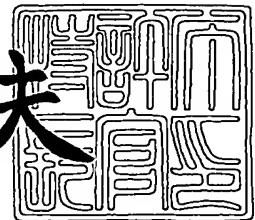
[ST. 10/C]: [JP2003-386207]

出願人 Applicant(s): 富士写真フィルム株式会社

2003年12月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
 【整理番号】 P046084  
 【提出日】 平成15年11月17日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【国際特許分類】 C09D 11/00  
                   B41J 2/01

【発明者】  
 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200 番地 富士写真フィルム株式会社内  
 【氏名】 田口 敏樹

【発明者】  
 【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 200 番地 富士写真フィルム株式会社内  
 【氏名】 和地 直孝

【特許出願人】  
 【識別番号】 000005201  
 【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社

【代理人】  
 【識別番号】 100105647  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 小栗 昌平  
 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
 【識別番号】 100105474  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 本多 弘徳  
 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
 【識別番号】 100108589  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 市川 利光  
 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
 【識別番号】 100115107  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 高松 猛  
 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】  
 【識別番号】 100090343  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 栗宇 百合子  
 【電話番号】 03-5561-3990

【先の出願に基づく優先権主張】  
 【出願番号】 特願2002-333603  
 【出願日】 平成14年11月18日

【手数料の表示】  
 【予納台帳番号】 092740  
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
 【物件名】 特許請求の範囲 1  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

$\lambda_{max}$ が390nmから470nmにあり、 $\lambda_{max}$ の吸光度I( $\lambda_{max}$ )と、 $\lambda_{max}+70nm$ の吸光度I( $\lambda_{max}+70nm$ )との比I( $\lambda_{max}+70nm$ )／I( $\lambda_{max}$ )が、0.4以下であるイエロー染料の少なくとも1種、及び $\lambda_{max}$ が470nmより大きく750nm以下にある染料の少なくとも1種を水性媒体中に溶解および／または分散してなるインクジェット用カラーインクにおいて、該インクを反射型メディアに階段パターンを形成するように印画した後に、反射スペクトルを分光光度計により測定し、イエロー領域における $\lambda_{max}$ が、0.90～1.10の点となるような反射スペクトルを与えるポイントを選出し、該イエロー領域の $\lambda_{max}$ 濃度を(D<sub>B</sub>)、470nmより大きく750nm以下に存在するもう一方の $\lambda_{max}$ 濃度を(D<sub>x</sub>)としたときに、この印画物を、5ppmのオゾンを常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その前記反射濃度D<sub>B</sub>ならびにD<sub>x</sub>が初期濃度の80%となるまでの時間から求めた強制褪色速度定数を定めたときに、該速度定数がいずれも $5.0 \times 10^{-2}$  [hour<sup>-1</sup>] 以下であることを特徴とするインクジェット用カラーインク。

## 【請求項 2】

前記イエロー染料の $\lambda_{max}$ が390nmから470nmにあり、 $\lambda_{max}$ の吸光度I( $\lambda_{max}$ )と、 $\lambda_{max}+70nm$ の吸光度I( $\lambda_{max}+70nm$ )との比I( $\lambda_{max}+70nm$ )／I( $\lambda_{max}$ )が、0.2以下であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット用カラーインク。

## 【請求項 3】

前記イエロー染料および該 $\lambda_{max}$ が470nmより大きく750nm以下にある染料の酸化電位がいずれも1.0V (vs SCE) よりも貴であることを特徴とする請求項1または2に記載のインクジェット用カラーインク。

## 【請求項 4】

前記イエロー染料が下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載のインクジェット用カラーインク。

一般式(1)  $A_{11}-N=N-B_{11}$

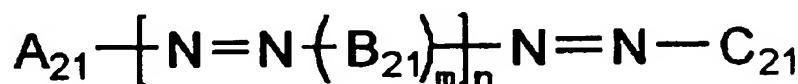
式中、A<sub>11</sub>およびB<sub>11</sub>はそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

## 【請求項 5】

前記 $\lambda_{max}$ が470nmより大きく750nm以下にある染料の少なくとも1つが下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のインクジェット用カラーインク。

一般式(2)

【化1】



式中、A<sub>21</sub>、B<sub>21</sub>およびC<sub>21</sub>はそれぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基、または複素環基を表す。m、nは0以上の整数である。

【書類名】明細書

【発明の名称】インクジェット用カラーインク

【技術分野】

【0001】

本発明は、画像の保存性に優れたインクジェット記録用インクに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、コンピューターの普及に伴い、インクジェットプリンターがオフィスだけでなく家庭で紙、フィルム、布等に印字するために広く利用されている。

インクジェット記録方法には、ピエゾ素子により圧力を加えて液滴を吐出させる方式、熱によりインク中に気泡を発生させて液滴を吐出させる方式、超音波を用いた方式、あるいは静電力により液滴を吸引吐出させる方式がある。これらのインクジェット記録用インク組成物としては、水性インク、油性インク、あるいは固体（溶融型）インクが用いられる。これらのインクのうち、製造、取り扱い性・臭気・安全性等の点から水性インクが主流となっている。

これらのインクジェット記録用インクに用いられる着色剤に対しては、溶剤に対する溶解性が高いこと、高濃度記録が可能であること、色相が良好であること、光、熱、空気、水や薬品に対する堅牢性に優れていること、受像材料に対して定着性が良く滲みにくいこと、インクとしての保存性に優れていること、毒性がないこと、純度が高いこと、さらには、安価に入手できることが要求されている。しかしながら、これらの要求を高いレベルで満たす着色剤を搜し求めることは、極めて難しい。既にインクジェット用として様々な染料や顔料が提案され、実際に使用されているが、未だに全ての要求を満足する着色剤は、発見されていないのが現状である。カラーアインデックス（C. I.）番号が付与されているような、従来からよく知られている染料や顔料では、インクジェット記録用インクに要求される色相や堅牢性とを両立させることは難しい。また最近では写真画質をターゲットにしたインクジェットプリンターに関しても技術開発が盛んに行われている。人物画像などを良好に印画するために、従来のイエローインクの他にシアンもしくはマゼンタ領域に吸収を有する色素をイエローインクに混入したダークイエローインクを搭載した機種も開発してきた。（例えばセイコーエプソン（株）社PM-950Cプリンターなど）

【0003】

発明者らは、染料を使用したインクジェット用インクの開発を進めてきた。しかしながら、オゾン耐久性に優れたダークイエローインクが得られにくいという問題があることがわかった。

【特許文献1】特開2002-060664号公報

【特許文献2】特開2002-105366号公報

【特許文献3】特開2002-105367号公報

【特許文献4】特開2002-105358号公報

【特許文献5】特開2002-138224号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、高濃度のオゾンに曝されても画像保存性に優れた画像を与えるインクジェット用ダークイエローインクを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の課題は、下記1～5項記載のダークイエローインクジェット用インクによって達成された。

1)  $\lambda_{max}$ が390nmから470nm（390nm以上470nm以下）にあり、 $\lambda_{max}$ の吸光度I( $\lambda_{max}$ )と、 $\lambda_{max}+70nm$ の吸光度I( $\lambda_{max}+70nm$ )との比I( $\lambda_{max}+70nm$ )／I( $\lambda_{max}$ )が、0.4以下であるイエロー染料の少なくとも1種、及び $\lambda_{max}$ が470nmより大きく750nm以下にある染

料の少なくとも1種を水性媒体中に溶解および/または分散してなるインクジェット用カラーインクにおいて、該インクを反射型メディアに階段パターンを形成するように印画した後に、反射スペクトルを分光光度計により測定し、イエロー領域(390nm～470nm)における $\lambda_{max}$ が、0.90～1.10の点となるような反射スペクトルを与えるポイントを選出し、該イエロー領域の $\lambda_{max}$ 濃度を(D<sub>B</sub>)、470nmより大きく750nm以下に存在するもう一方の $\lambda_{max}$ 濃度を(D<sub>x</sub>)としたときに、この印画物を、5ppmのオゾンを常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その前記反射濃度D<sub>B</sub>ならびにD<sub>x</sub>が初期濃度の80%となるまでの時間から求めた強制褪色速度定数を定めたときに、該速度定数がいずれも $5.0 \times 10^{-2}$  [hour<sup>-1</sup>] 以下であることを特徴とするインクジェット用カラーインク(ダークイエローインク)。

2) 前記イエロー染料の $\lambda_{max}$ が390nmから470nmにあり、 $\lambda_{max}$ の吸光度I( $\lambda_{max}$ )と、 $\lambda_{max}+70nm$ の吸光度I( $\lambda_{max}+70nm$ )との比I( $\lambda_{max}+70nm$ ) / I( $\lambda_{max}$ )が、0.2以下であることを特徴とする1) 項記載のインクジェット用カラーインク。

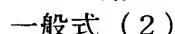
3) 前記イエロー染料および該 $\lambda_{max}$ が470nmより大きく750nm以下にある染料の酸化電位がいずれも1.0V(vs SCE)よりも貴であることを特徴とする1) または2) 項記載のインクジェット用カラーインク。

4) 前記イエロー染料が下記一般式(1)で表される化合物であることを特徴とする、1)～3) 項のいずれかに記載のインクジェット用カラーインク。



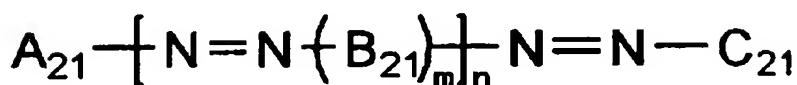
式中、A<sub>11</sub>およびB<sub>11</sub>はそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。

5) 前記 $\lambda_{max}$ が470nmより大きく750nm以下にある染料の少なくとも1つが下記一般式(2)で表される化合物であることを特徴とする、1)～4) 項のいずれかに記載のインクジェット用カラーインク。



【0006】

【化1】



【0007】

式中、A<sub>21</sub>、B<sub>21</sub>およびC<sub>21</sub>はそれぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基、または複素環基を表す。m、nは0以上の整数である。

【発明の効果】

【0008】

本発明により、高濃度のオゾンに曝されても画像保存性に優れた画像を与えるインクジェット用ダークイエローインクを提供することが出来る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

まず、本発明において使用する染料はいずれも、堅牢性、オゾンガスに対する堅牢性の点から、酸化電位が1.0V(vs SCE)よりも貴である染料が好ましく、1.1V(vs SCE)よりも貴である染料がさらに好ましく、1.2V(vs SCE)よりも貴である染料が特に好ましい。染料の種類としては、上記物性要件を満たすアゾ染料が特に好ましい。

酸化電位の値(E<sub>ox</sub>)は当業者が容易に測定することができる。この方法に関しては、例えばP. Delahay著“New Instrumental Methods in Electrochemistry”(1954年Interscience Publishers社刊)やA. J. Bard他著“Electrochemical

Methods" (1980年 John Wiley & Sons社刊)、藤嶋昭他著  
"電気化学測定法" (1984年  
技報堂出版社刊) に記載されている。

#### 【0010】

具体的に酸化電位は、過塩素酸ナトリウムや過塩素酸テトラプロピルアンモニウムといった支持電解質を含むジメチルホルムアミドやアセトニトリルのような溶媒中に、被験試料を  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-6}$  モル/リットル溶解して、サイクリックボルタンメトリーや直流ポーラログラフィーを用いて SCE (飽和カロメル電極) に対する値として測定する。この値は、液間電位差や試料溶液の液抵抗などの影響で、数 10 ミルボルト程度偏位することがあるが、標準試料 (例えばハイドロキノン) を入れて電位の再現性を保証することができる。

なお、電位を一義的に規定する為、本発明では、0. 1 mol dm<sup>-3</sup> の過塩素酸テトラプロピルアンモニウムを支持電解質として含むジメチルホルムアミド中 (染料の濃度は 0. 001 mol dm<sup>-3</sup>) で直流ポーラログラフィーにより測定した値 (vs SCE) を染料の酸化電位とする。

#### 【0011】

$E_{ox}$  の値は試料から電極への電子の移りやすさを表わし、その値が大きい (酸化電位が貴である) ほど試料から電極への電子の移りにくい、言い換えれば、酸化されにくいことを表す。化合物の構造との関連では、電子求引性基を導入することにより酸化電位はより貴となり、電子供与性基を導入することにより酸化電位はより卑となる。本発明では、求電子剤であるオゾンとの反応性を下げるために、イエロー染料骨格に電子求引性基を導入して酸化電位をより貴とすることが望ましい。

#### 【0012】

また、本発明において使用するイエロー染料は、堅牢性が良好であると共に色相が良好であるということが好ましく、特に吸収スペクトルにおいて長波側の裾切れが良好であることが好ましい。このため  $\lambda_{max}$  が 390 nm から 470 nm (390 nm 以上 470 nm 以下) にあり、 $\lambda_{max}$  の吸光度  $I(\lambda_{max})$  と、 $\lambda_{max} + 70$  nm の吸光度  $I(\lambda_{max} + 70\text{nm})$  との比  $I(\lambda_{max} + 70\text{nm}) / I(\lambda_{max})$  が、0. 2 以下であるイエロー染料が好ましく、0. 1 2 以下がより好ましく、0. 1 以下がさらに好ましい。

#### 【0013】

このような酸化電位及び吸収特性を満足する染料として、下記一般式 (1) で表されるものが好ましい。

一般式 (1)  $A_{11} - N = N - B_{11}$

式中、 $A_{11}$  および  $B_{11}$  はそれぞれ独立して、置換されていてもよい複素環基を表す。前記複素環としては、5員環または6員環から構成された複素環が好ましく、単環構造であっても、2つ以上の環が縮合した多環構造であっても良く、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。前記複素環を構成するヘテロ原子としては、N、O、S原子が好ましい。

#### 【0014】

前記一般式 (1)において、 $A_{11}$  で表される複素環としては、5-ピラゾロン、ピラゾール、トリアゾール、オキサゾロン、イソオキサゾロン、バルビツール酸、ピリドン、ピリジン、ローダニン、ピラゾリジンジオン、ピラゾロピリドン、メルドラム酸およびこれらの複素環にさらに炭化水素芳香環や複素環が縮合した複素環が好ましい。中でも 5-ピラゾロン、5-アミノピラゾール、ピリドン、2, 6-ジアミノピリジン、ピラゾロアゾール類が好ましく、5-アミノピラゾール、2-ヒドロキシ-6-ピリドン、ピラゾロトリアゾールが特に好ましい。

#### 【0015】

$B_{11}$  で表される複素環としては、ピリジン、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、トリアジン、キノリン、イソキノリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、キノキサリン、ピロール、インドール、フラン、ベンゾフラン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラ

ゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾール、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、イミダゾリジン、チアゾリンなどが挙げられる。中でもピリジン、キノリン、チオフェン、ベンゾチオフェン、ピラゾール、イミダゾール、ベンゾイミダゾール、トリアゾール、オキサゾール、イソオキサゾール、ベンゾオキサゾール、チアゾール、ベンゾチアゾール、イソチアゾール、ベンゾイソチアゾール、チアジアゾール、ベンゾイソオキサゾールが好ましく、キノリン、チオフェン、ピラゾール、チアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイソオキサゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ベンゾチアゾール、チアジアゾールがさらに好ましく、ピラゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、イミダゾール、1,2,4-チアジアゾール、1,3,4-チアジアゾールが特に好ましい。

#### 【0016】

$A_{11}$ および $B_{11}$ に置換する置換基は、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキル及びアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

#### 【0017】

一般式(1)の染料を水溶性染料として使用する場合には、分子内にイオン性親水性基を少なくとも1つ有することが好ましい。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましい。

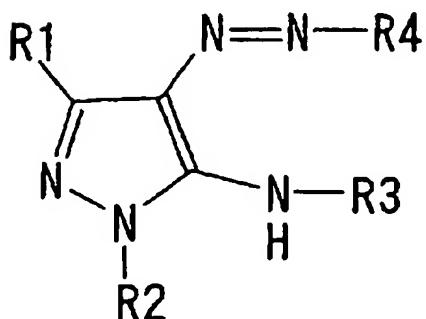
#### 【0018】

一般式(1)で表される染料の中でも、一般式(12)、(13)、(14)の染料が好ましい。

一般式(12)

#### 【0019】

【化2】



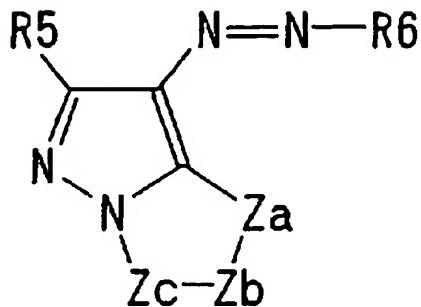
#### 【0020】

一般式 (12) 中、R1およびR3は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、R2は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、カルバモイル基、アシル基、アリール基または複素環基を表し、R4は複素環基を表す。

一般式 (13)

【0021】

【化3】



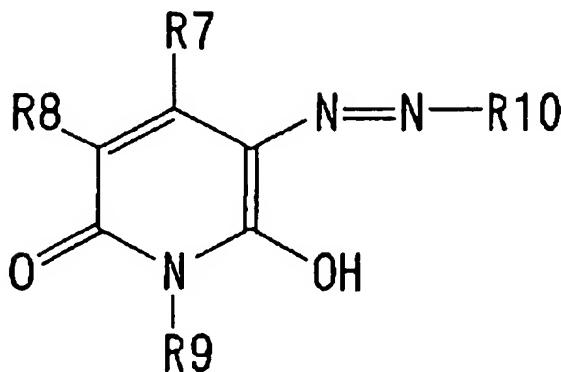
【0022】

一般式 (13) 中、R5は、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基またはイオン性親水性基を表し、Zaは $-N=$ 、 $-NH-$ 、または $-C(R11)=$ を表し、ZbおよびZcは各々独立して、 $-N=$ または $-C(R11)=$ を表し、R11は水素原子または非金属置換基を表し、R6は複素環基を表す。

一般式 (14)

【0023】

【化4】



【0024】

一般式 (14) において、R7およびR9は各々独立して、水素原子、シアノ基、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはイオン性親水性基を表し、R8は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、シアノ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アシル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、またはイオン性親水性基を表し、R10は複素環基を表す。

【0025】

前記一般式 (12)、(13) および (14) 中、R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアルキル基には、置換基を有するアルキル基および無置換のアルキル基が含まれる。前記アルキル基としては、炭素原子数が1乃至20のアルキル基が好ましい。前記置換

基の例には、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルキル基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、および4-スルホブチルが含まれる。

### 【0026】

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すシクロアルキル基には、置換基を有するシクロアルキル基および無置換のシクロアルキル基が含まれる。前記シクロアルキル基としては、炭素原子数が5乃至12のシクロアルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記シクロアルキル基の例には、シクロヘキシルが含まれる。R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアラルキル基には、置換基を有するアラルキル基および無置換のアラルキル基が含まれる。前記アラルキル基としては、炭素原子数が7乃至20のアラルキル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アラルキル基の例には、ベンジル、および2-フェネチルが含まれる。

### 【0027】

R1、R2、R3、R5、R7、およびR9が表すアリール基には、置換基を有するアリール基および無置換のアリール基が含まれる。前記アリール基としては、炭素原子数が6乃至20のアリール基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アルキルアミノ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリール基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニル、およびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。

### 【0028】

R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアルキルチオ基には、置換基を有するアルキルチオ基および無置換のアルキルチオ基が含まれる。前記アルキルチオ基としては、炭素原子数が1乃至20のアルキルチオ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルキルチオ基の例には、メチルチオおよびエチルチオが含まれる。R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9が表すアリールチオ基には、置換基を有するアリールチオ基および無置換のアリールチオ基が含まれる。前記アリールチオ基としては、炭素原子数が6乃至20のアリールチオ基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールチオ基の例には、フェニルチオ基およびp-トリルチオが含まれる。

### 【0029】

R2で表される複素環基は、5員または6員の複素環が好ましくそれらはさらに縮環しても良い。複素環を構成するヘテロ原子としては、N、S、Oが好ましい。また、芳香族複素環であっても非芳香族複素環であっても良い。前記複素環はさらに置換されていてもよく、置換基の例としては、後述のアリール基の置換基と同じものが挙げられる。好ましい複素環は、6員の含窒素芳香族複素環であり、特にトリアジン、ピリミジン、フタラジンを好ましい例としてあげることが出来る。

### 【0030】

R8が表すハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。R1、R3、R5、R8が表すアルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。前記アルコキシ基としては、炭素原子数が1乃至20のアルコキシ基が好ましい。前記置換基の例には、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシ基の例には、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、メトキシエトキシ、ヒドロキシエトキシおよび3-カルボキシプロポキシが含まれる。

### 【0031】

R8が表すアリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。前記アリールオキシ基としては、炭素原子数が6乃至20のアリールオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシ基の例には、フェノキシ、p-メトキシフェノキシおよびo-メトキシフェノキシが含まれる。R8が表すアシルアミノ基には、置換基を有

するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至20のアシルアミノ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アシルアミノ基の例には、アセトアミド、プロピオニアミド、ベンズアミドおよび3, 5-ジスルホベンズアミドが含まれる。

#### 【0032】

R8が表すスルホニルアミノ基には、置換基を有するスルホニルアミノ基および無置換のスルホニルアミノ基が含まれる。前記スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1乃至20のスルホニルアミノ基が好ましい。前記スルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ、およびエチルスルホニルアミノが含まれる。R8が表すアルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2乃至20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノが含まれる。

#### 【0033】

R8が表すウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。前記ウレイド基としては、炭素原子数が1乃至20のウレイド基が好ましい。前記置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。前記ウレイド基の例には、3-メチルウレイド、3, 3-ジメチルウレイドおよび3-フェニルウレイドが含まれる。

R7、R8、R9が表すアルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2乃至20のアルコキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルが含まれる。

#### 【0034】

R2、R7、R8、R9が表すカルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例にはアルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。R8が表す置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基が含まれる。

#### 【0035】

R8が表すスルホニル基の例には、メタニスルホニルおよびフェニルスルホニルが含まれる。R2、R8が表すアシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1乃至20のアシル基が好ましい。前記置換基の例にはイオン性親水性基が含まれる。前記アシル基の例には、アセチルおよびベンゼイルが含まれる。

#### 【0036】

R8が表すアミノ基には、置換基を有するアミノ基および無置換のアミノ基が含まれる。置換基の例にはアルキル基、アリール基、複素環基が含まれる。アミノ基の例には、メチルアミノ、ジエチルアミノ、アニリノおよび2-クロロアニリノが含まれる。

#### 【0037】

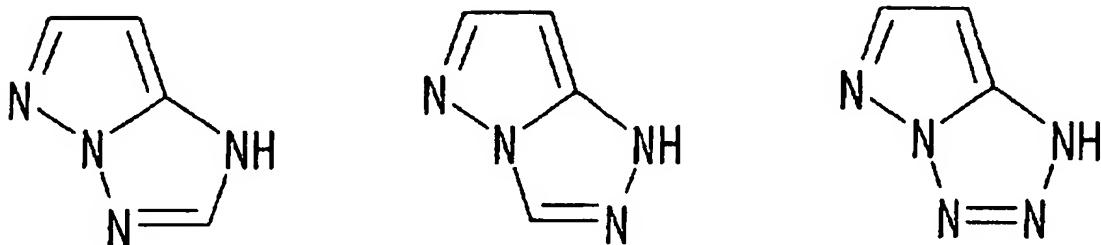
R4、R6、R10で表される複素環基は、一般式(1)のB<sub>11</sub>で表される置換されていてもよい複素環基と同じであり、好ましい例、さらに好ましい例、特に好ましい例も先述のものと同じである。置換基としては、イオン性親水性基、炭素原子数が1乃至12のアルキル基、アリール基、アルキルまたはアリールチオ基、ハロゲン原子、シアノ基、スルファモイル基、スルホニアミノ基、カルバモイル基、およびアシルアミノ基等が含まれ、前記アルキル基およびアリール基等はさらに置換基を有してもよい。

## 【0038】

前記一般式(3)中、Zaは-N=、-NH-、または-C(R11)=を表し、ZbおよびZcは各々独立して、-N=または-C(R11)=を表し、R11は水素原子または非金属置換基を表す。R11が表す非金属置換基としては、シアノ基、シクロアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルキルチオ基、アリールチオ基、またはイオン性親水性基が好ましい。前記置換基の各々は、R1が表す各々の置換基と同義であり、好ましい例も同様である。前記一般式(3)に含まれる2つの5員環からなる複素環の骨格例を下記に示す。

## 【0039】

【化5】



## 【0040】

上記で説明した各置換基がさらに置換基を有していても良い場合の置換基の例としては、先述の一般式(1)の複素環A11、B11に置換しても良い置換基を挙げることが出来る。

## 【0041】

前記一般式(2)～(4)で表される染料を水溶性染料として使用する場合には、分子内にイオン性親水性基を少なくとも1つ有することが好ましい。前記一般式(12)～(14)中の、R1、R2、R3、R5、R7、R8およびR9がイオン性親水性基である染料の他、前記一般式(12)～(14)中の、R1～R11がさらにイオン性親水性基を置換基として有する染料が含まれる。イオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン(例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン)および有機カチオン(例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム)が含まれる。対イオンの中でもアルカリ金属塩が好ましい。

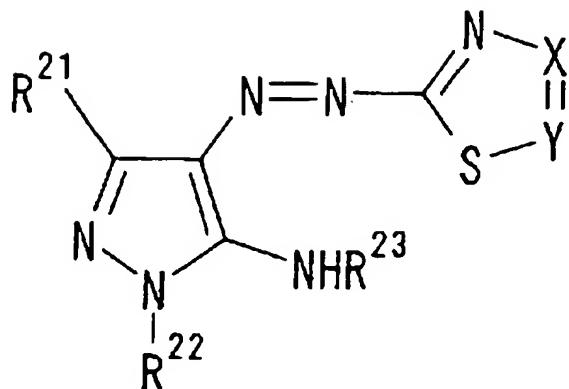
## 【0042】

上記一般式(12)、(13)、(14)のうち、好ましいものは一般式(12)であるが、中でも下記一般式(12-1)で表されるものが特に好ましい。

一般式(12-1)

## 【0043】

## 【化6】



## 【0044】

式(12-1)中、R<sup>21</sup>及びR<sup>23</sup>は、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。R<sup>22</sup>は、アリール基またはヘテロ環基を表す。X及びYは、一方は窒素原子を表し、他方は-CR<sup>24</sup>を表す。R<sup>24</sup>は、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基、アルキルチオ基、アルキルスルホニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルコキシ基、アリール基、アリールチオ基、アリールスルホニル基、アリールスルフィニル基、アリールオキシ基またはアシルアミノ基を表す。それぞれの置換基はさらに置換していくてもよい。

前記に記載の如く、本発明のイエロー染料は分子中の、A<sub>11</sub>、B<sub>11</sub>共に複素環基である特徴を有し、このために、吸収スペクトルのブロード化を防ぎ、好ましい色相およびシャープな色素吸収が達成され、更に、酸化されやすい解離性プロトンや電子過剰な多重結合部位の排除、分子全体への電子吸引性基の導入による貴方向への酸化電位変更により、オゾン褪色耐性が付与されている。

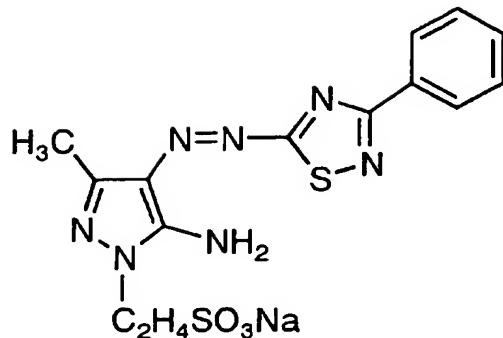
## 【0045】

以下に、本発明で使用される好ましい染料の具体例を示すが、本発明に用いられる染料は、下記の具体例に限定されるものではない。これらの化合物は特開平2-24191号、特開2001-279145号、特願2002-124832号を参考にして合成できる。

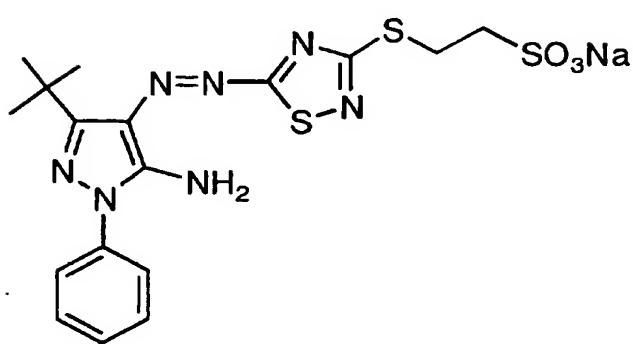
## 【0046】

【化7】

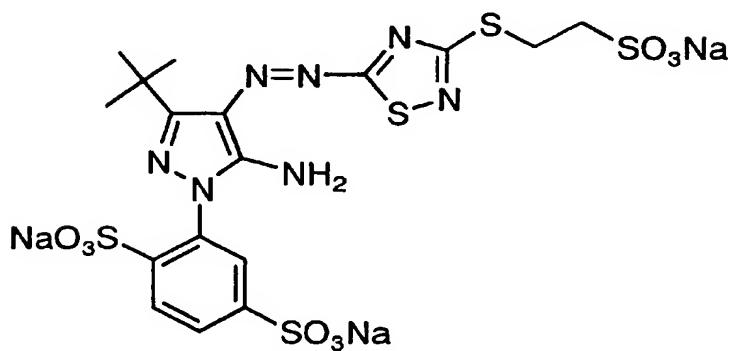
YI-1



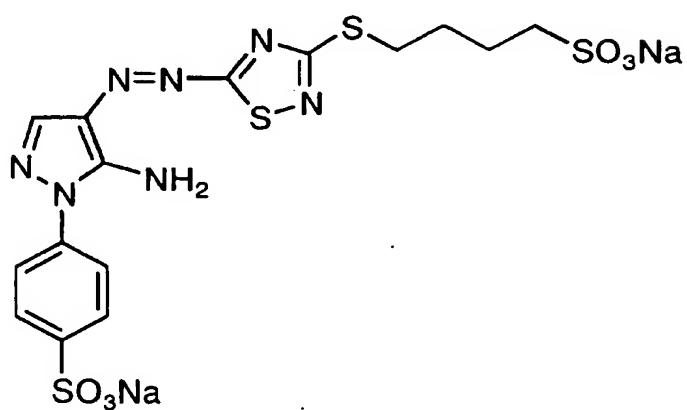
YI-2



YI-3



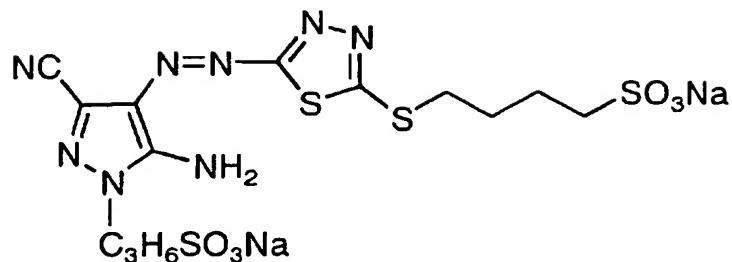
YI-4



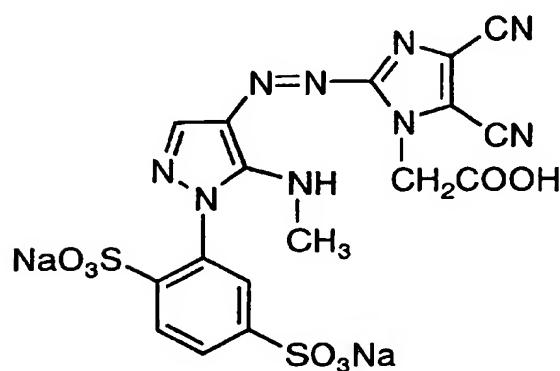
【0047】

【化8】

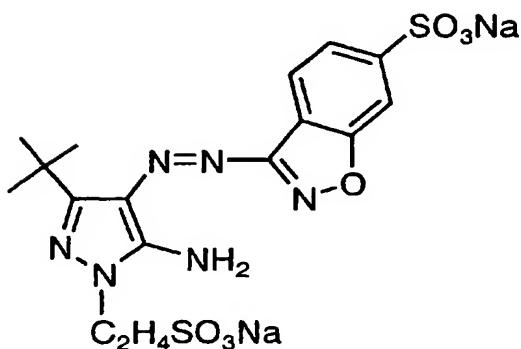
YI-5



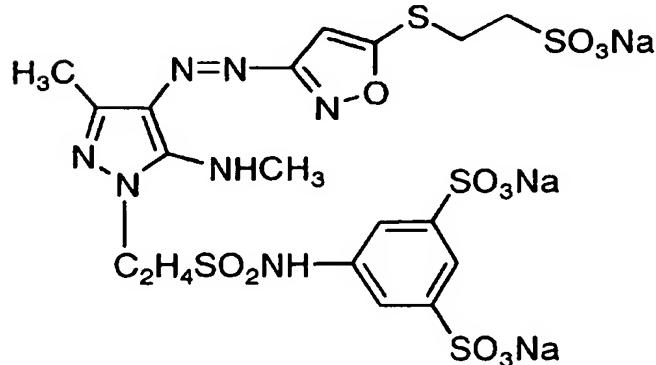
YI-6



YI-7



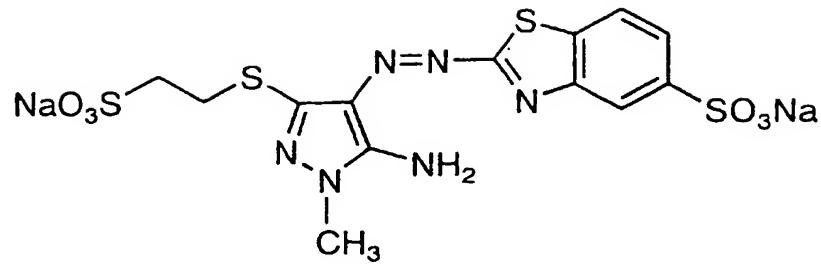
YI-8



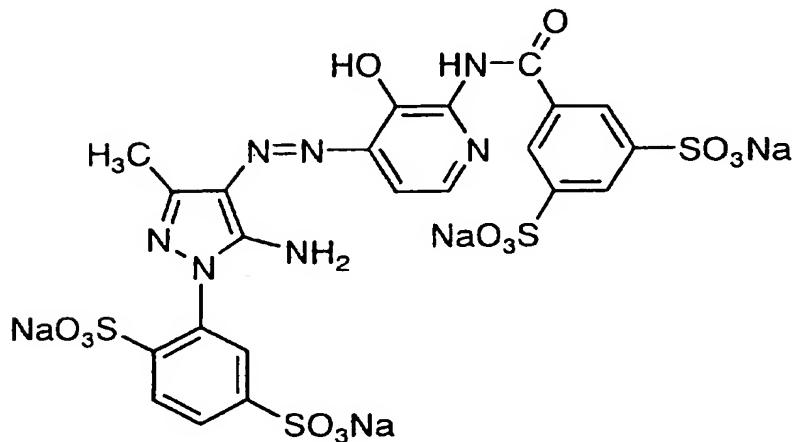
【0048】

【化9】

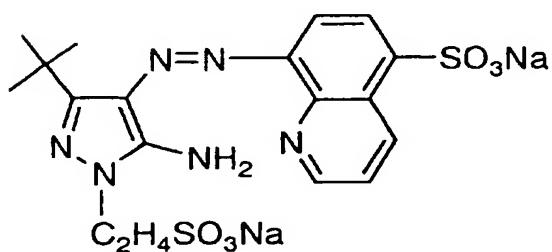
YI-9



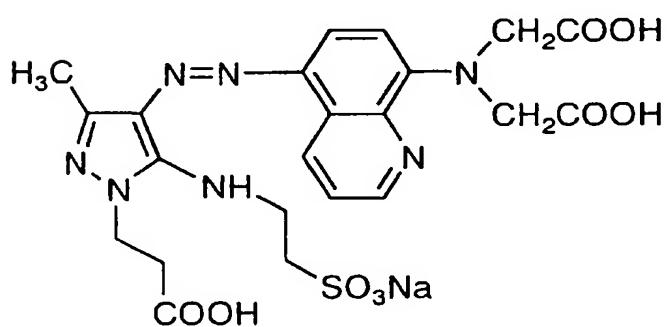
YI-10



YI-11



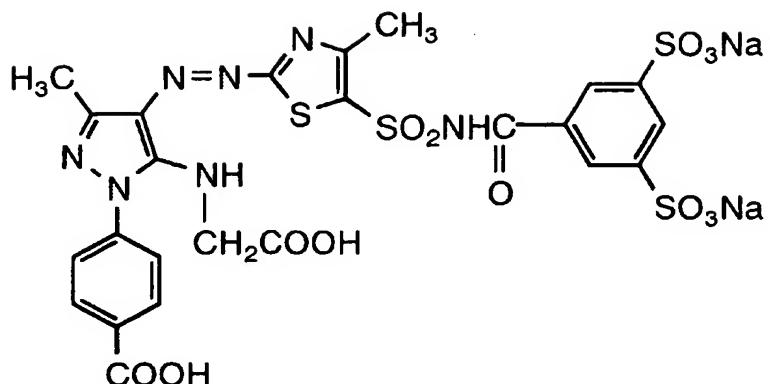
YI-12



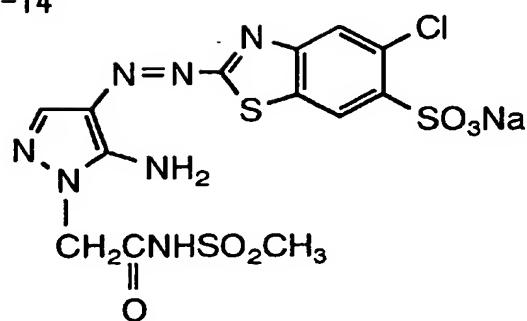
【0049】

【化10】

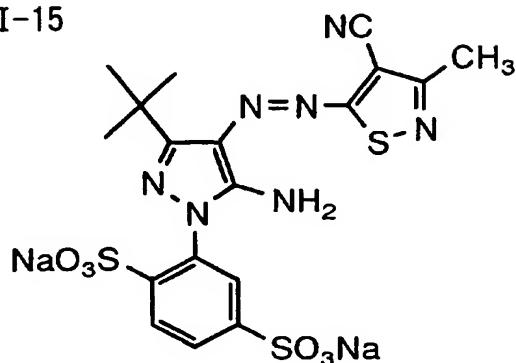
YI-13



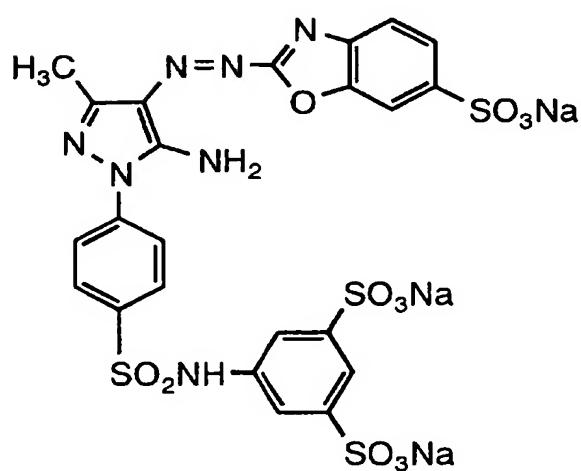
YI-14



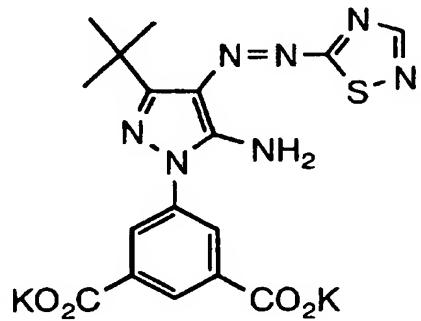
YI-15



YI-16

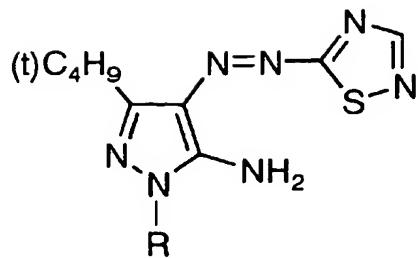


YI-17



【0050】

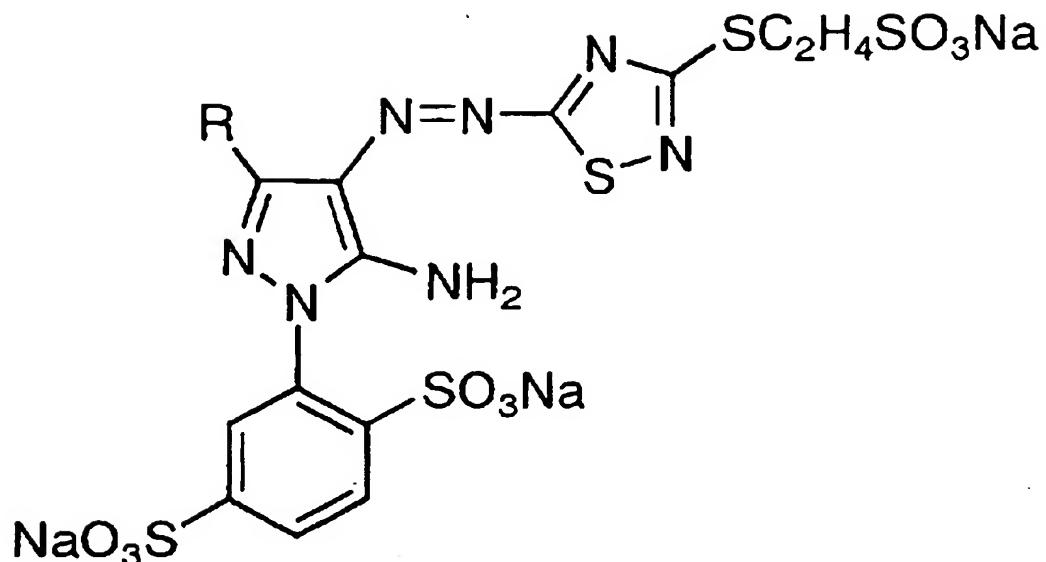
【化11】



色素	R
YI-18	CH <sub>3</sub>
YI-19	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> SO <sub>3</sub> Na
YI-20	H
YI-21	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN
YI-22	
YI-23	
YI-24	
YI-25	
YI-26	
YI-27	

【0051】

【化12】



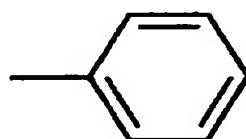
色素

R

YI-28

CH<sub>3</sub>

YI-29

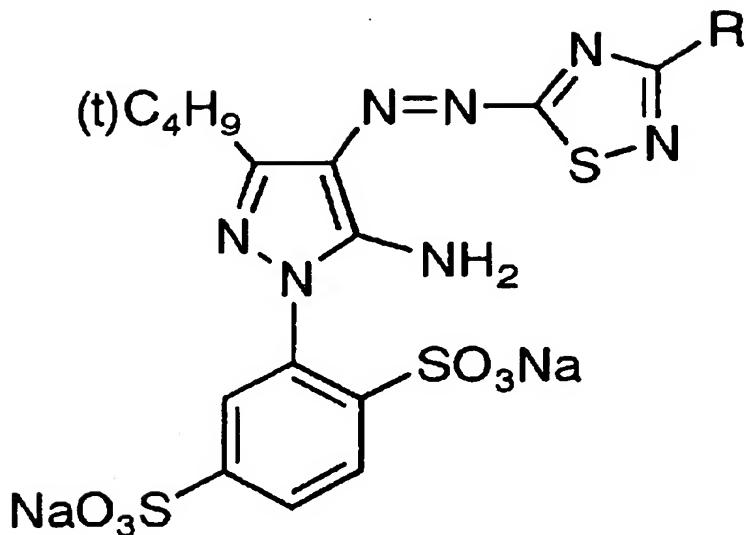


YI-30

OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

【0052】

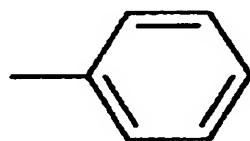
【化13】



色素

R

YI-31



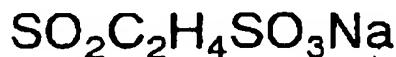
YI-32



YI-33

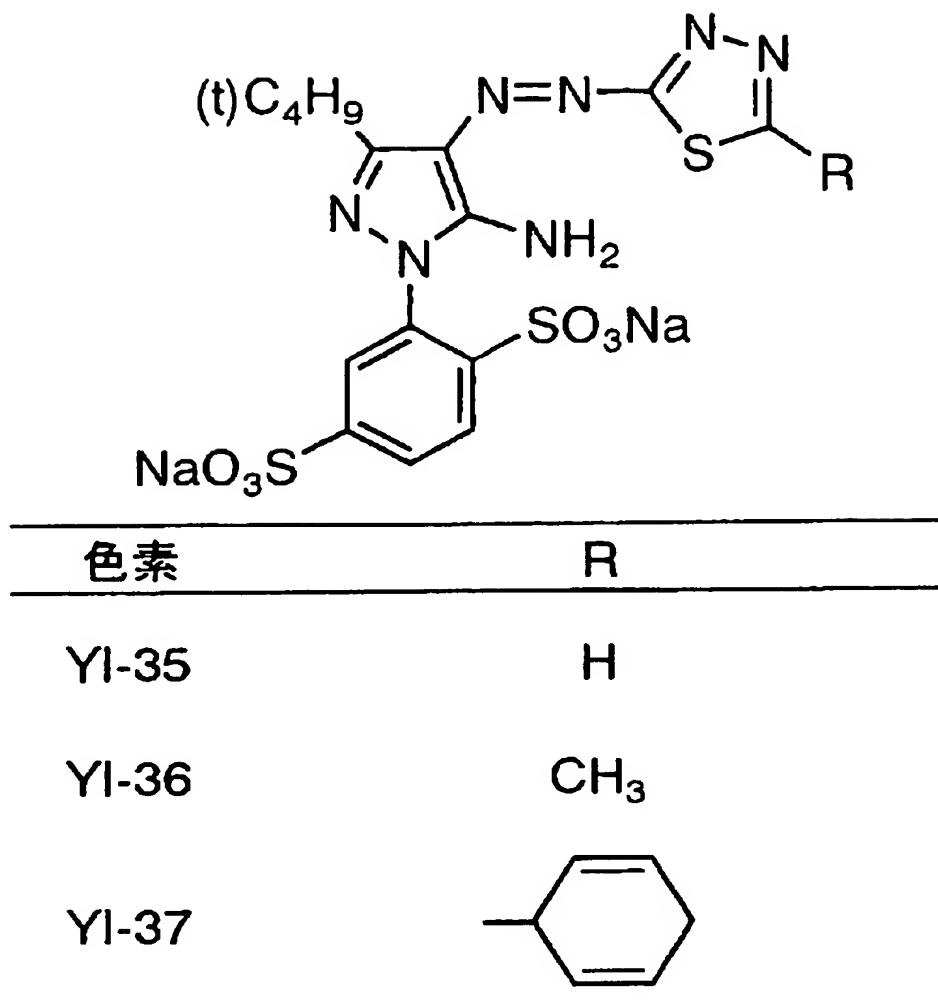


YI-34



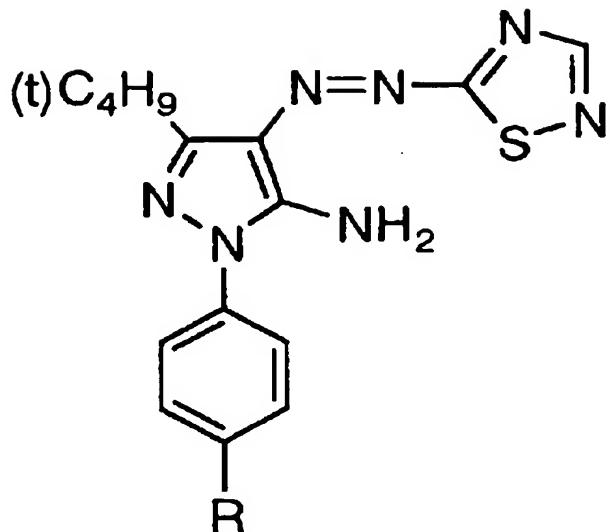
【0053】

【化 1 4】



【0054】

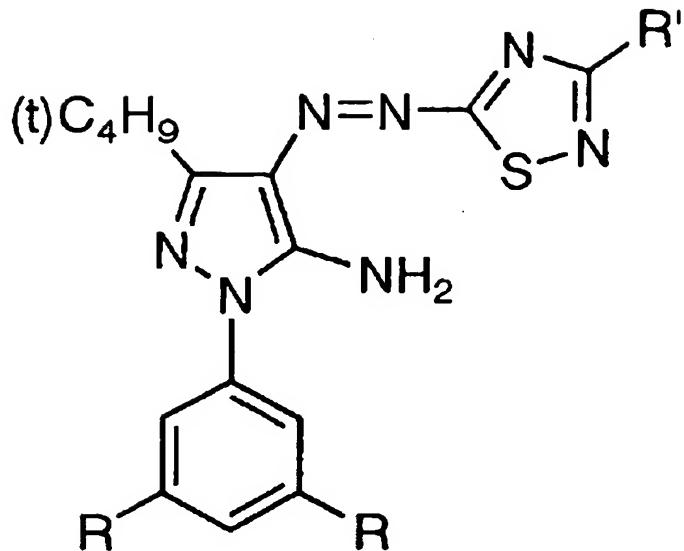
【化15】



色素	R
YI-38	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
YI-39	CON(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>
YI-40	SO <sub>2</sub> NHC <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
YI-41	OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub>

【0055】

【化16】



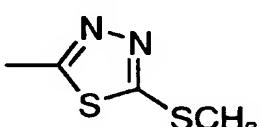
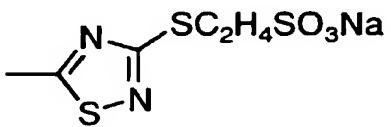
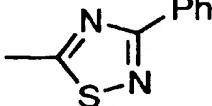
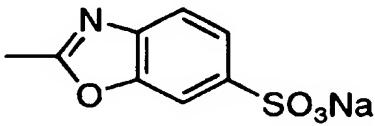
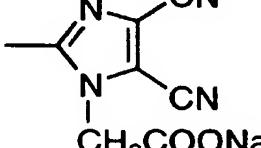
色素	R	R'
YI-42	$\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	H
YI-43	$\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	H
YI-44	$\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	
YI-45	$\text{CON}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	$\text{CH}_3$
YI-46	H	
YI-47	H	$\text{SC}_8\text{H}_{17}$

【0056】

## 【化17】

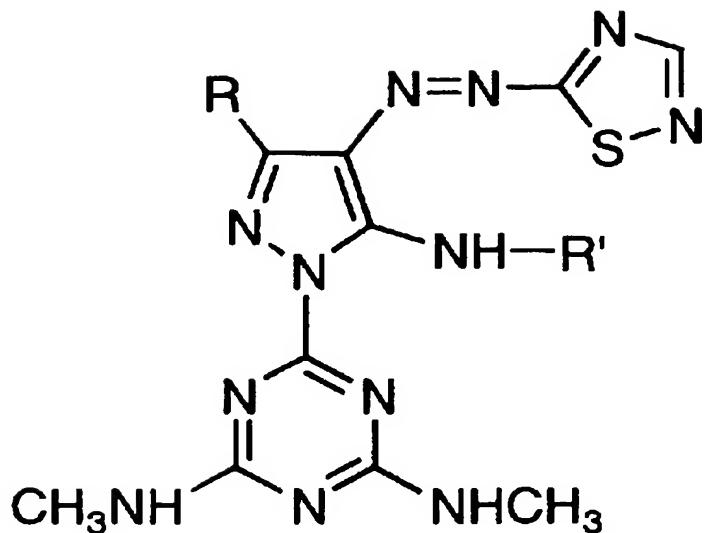
色素	R
YI-48	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOK}$
YI-49	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
YI-50	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK}$
YI-51	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K}$
YI-52	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{KO}_3\text{S}$
YI-53	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$
YI-54	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{KOOC}$
YI-55	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$
YI-56	$-\text{NHC}_6\text{H}_{13}$
YI-57	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$

## 【化18】

色素	Ar
YI-58	
YI-59	
YI-60	
YI-61	
YI-62	

## 【0058】

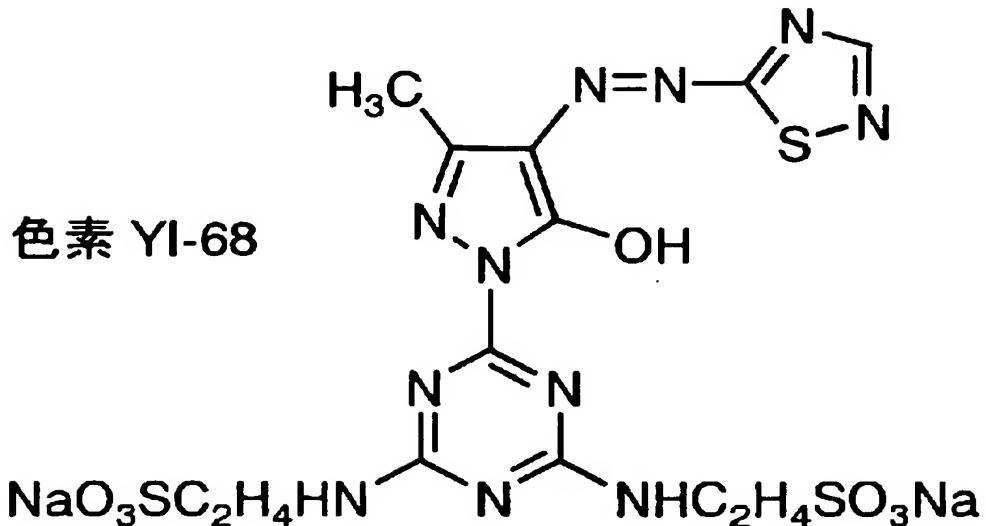
【化19】



色素	R	R'
YI-63	Ph	H
YI-64	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
YI-65	CH <sub>3</sub>	H
YI-66	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
YI-67	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> COOH

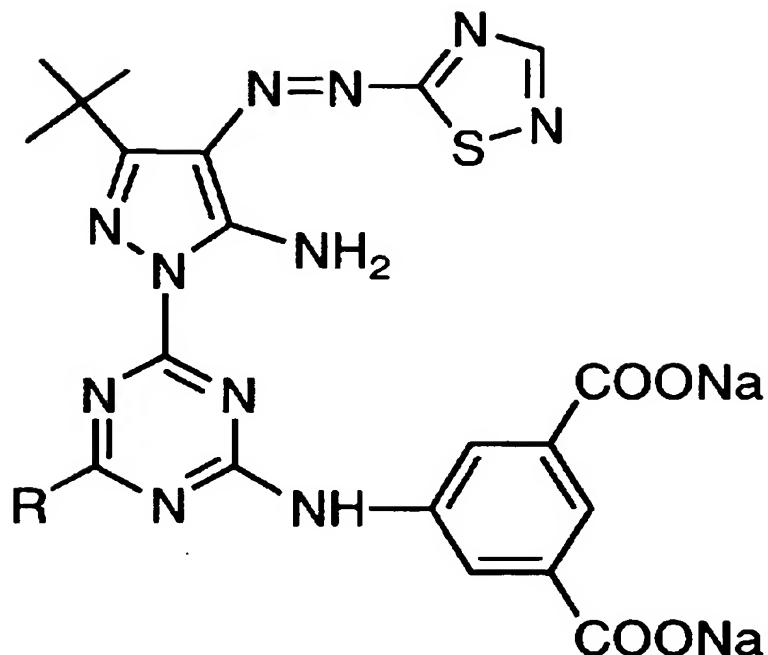
【0059】

【化20】



【0060】

【化21】



色素

R

YI-69

H

YI-70

OCH<sub>3</sub>

YI-71

OH

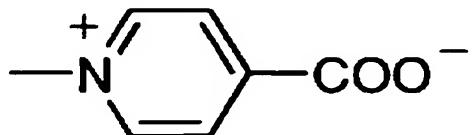
YI-72

SO<sub>3</sub>Na

YI-73

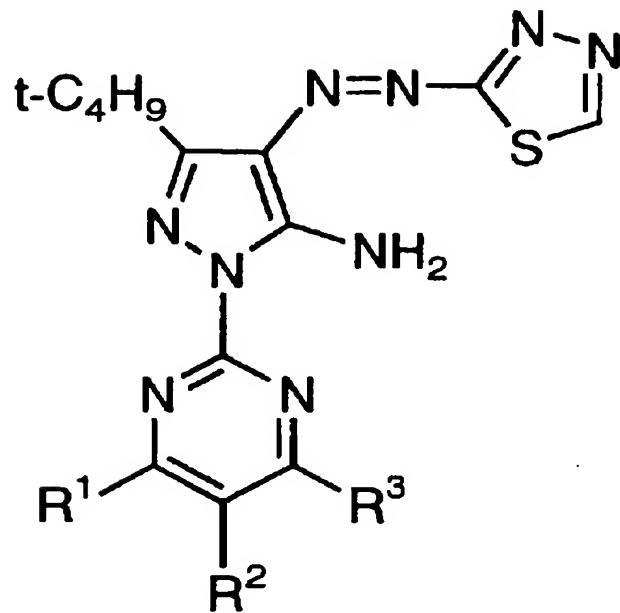
F

YI-74



【0061】

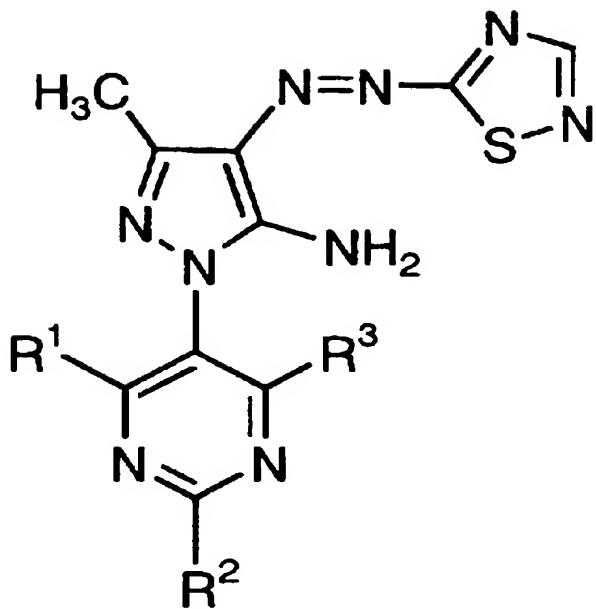
【化22】



色素	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
YI-75	Cl	Cl	Cl
YI-76	Cl	Cl	F
YI-77	Cl	-CONHPh	Cl

【0062】

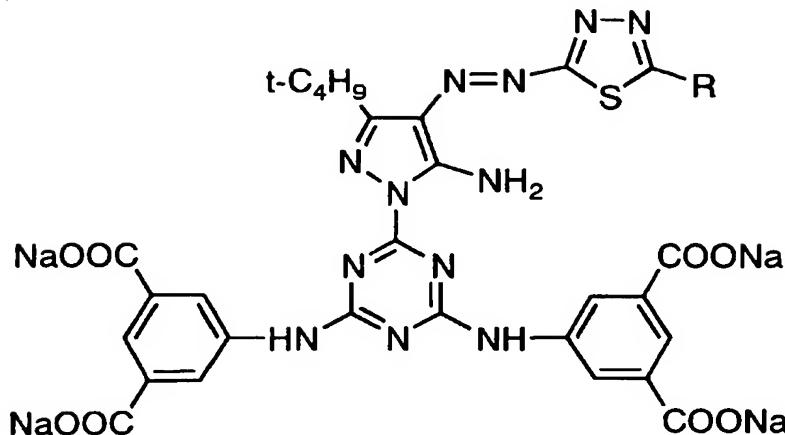
【化23】



色素	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
YI-78	F	H	H
YI-79	Cl	H	F

【0063】

【化 2 4】



色素	R
YI-80	H
YI-81	CH <sub>3</sub>
YI-82	Ph
YI-83	SCH <sub>2</sub> COONa
YI-84	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
YI-85	SC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>
YI-86	SCH <sub>2</sub> CHMe <sub>2</sub>
YI-87	SCHMeEt
YI-88	SC <sub>4</sub> H <sub>9-t</sub>
YI-89	SC <sub>7</sub> H <sub>15-n</sub>
YI-90	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
YI-91	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>4</sub> H <sub>9-n</sub>
YI-92	SCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>

[ 0 0 6 4 ]

【化25】

色素	R
YI-93	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{COOK}$
YI-94	$-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$
YI-95	$\begin{matrix} \text{KOOC} \\   \\ -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK} \end{matrix}$
YI-96	$\begin{matrix} \text{KO}_3\text{S} \\   \\ -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{K} \end{matrix}$
YI-97	$\begin{matrix} \text{SO}_3\text{Li} \\   \\ -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Li} \end{matrix}$
YI-98	$\begin{matrix} \text{COO}^- \text{ NH}_4^+ \\   \\ -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^- \text{ NH}_4^+ \end{matrix}$
YI-99	$-\text{NHC}_6\text{H}_{13-n}$
YI-100	$-\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9-n)_2$
YI-101	$-\text{N}(\text{CH}_2\text{COONa})_2$
YI-102	$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3^- \text{ NH}_4^+$
YI-103	$\begin{matrix} \text{COO}^- \\   \\ -\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}^- \end{matrix} \quad 2\text{Et}_3\text{NH}^+$

【0065】

本発明のインクジェット用ダークイエローインクは、前記イエロー・アゾ染料を好ましくは、0.2～20質量%含有し、より好ましくは、0.5～15質量%含有する。

【0066】

本発明のダークイエローインクは、ダークイエローの色相を達成するためにイエロー染料の他に長波領域に吸収を有する染料を混合して使用する。

【0067】

以下、本発明の $\lambda_{max}$ が470nmより大きく750nm以下にある染料（黒用染料）について詳細に説明する。

本発明のインクジェット記録用インクには、上記の黒用染料として、 $\lambda_{max}$ が470nmより大きく750nm以下、好ましくは500nm以上700nm以下にあり、吸光度1.0に規格化した希薄溶液の吸収スペクトルにおける半値幅（ $W_{\lambda,1/2}$ ）が100nm以上（好ましくは120nm以上500nm以下、さらに好ましくは120nm以上350nm以下）である染料（L）を使用することが好ましい。

【0068】

本発明においては、該イエロー染料と共に、該黒用染料を単独もしくは2種以上を混合して水性媒体中に溶解および／または分散することによりインクを作製するが、インクジェット記録用インクとして好ましい性能、すなわち、1) 耐候性に優れること、および／または、2) 褪色後も色のバランスが崩れないことを満足するために、下記の条件を満たすようなインクを作製する。

【0069】

まず、該インクを用いて反射型メディアに階段パターンを形成するように印画した後には、反射スペクトルを分光光度計により測定し、イエロー領域における $\lambda_{max}$ が、0.90～1.10の点となるような反射スペクトルを与えるポイントを選出し、該イエロー領域の $\lambda_{max}$ 濃度を（D<sub>B</sub>）、470nmより大きく750nm以下に存在するもう一方の $\lambda_{max}$ 濃度を（D<sub>X</sub>）としたときに、この印画物を、5ppmのオゾンを常時発生可能なオゾン褪色試験機を用いて強制的に褪色させ、その前記反射濃度D<sub>B</sub>ならびにD<sub>X</sub>が初期濃度の80%となるまでの時間tから求めた強制褪色速度定数kを「 $0.8 = \exp(-k \cdot t)$ 」なる関係式から求める。

本発明では該速度定数kが $5.0 \times 10^{-2}$  [hour<sup>-1</sup>]以下、好ましくは $3.0 \times 10^{-2}$  [hour<sup>-1</sup>]以下、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{-2}$  [hour<sup>-1</sup>]以下となるようなインクを作製する。

【0070】

次に、一般式（2）で表される染料のうち、特に染料（L）に該当するものについて詳細に述べる。

【0071】

一般式（2）中、A<sub>21</sub>、B<sub>21</sub>およびCは、それぞれ独立に、置換されていてもよい芳香族基または置換されていてもよい複素環基を表す（A<sub>21</sub>およびCは一価の基であり、B<sub>21</sub>は二価の基である）。mは1または2であり、nは0以上の整数である。

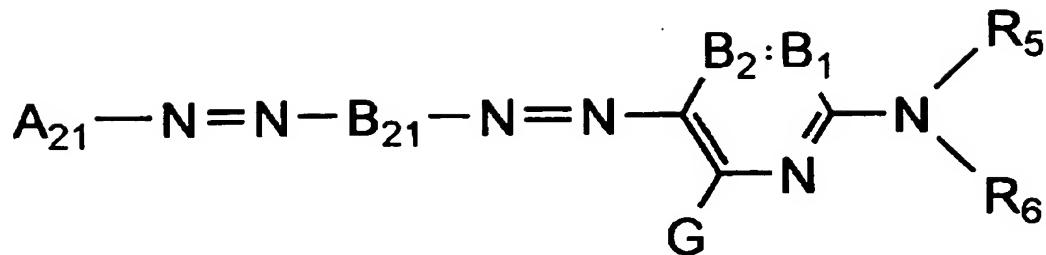
中でもm、nがそれぞれ1または2である化合物が好ましく、そのとき、A<sub>21</sub>、B<sub>21</sub>およびCのうち少なくとも2つ以上は置換されていてもよい不飽和複素環基であることが好ましい。その中でも特に好ましいのはm=n=1であり、少なくともB<sub>21</sub>、Cが不飽和複素環基の場合である。

一般式（2）で表されるアゾ染料は、特に下記一般式（2-1）で表される染料であることが好ましい。

一般式（2-1）

【0072】

## 【化26】



## 【0073】

上記一般式(2-1)中、 $A_{21}$ 、 $B_{21}$ は一般式(2)におけると同義である。 $B_1$ および $B_2$ は、各々 $=CR_1-$ および $-CR_2=$ を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が $=CR_1-$ または $-CR_2=$ を表す。

$G$ 、 $R_1$ および $R_2$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキルもしくはアリールチオ基、複素環チオ基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

$R_5$ 、 $R_6$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。但し、 $R_5$ 、 $R_6$ が同時に水素原子であることはない。

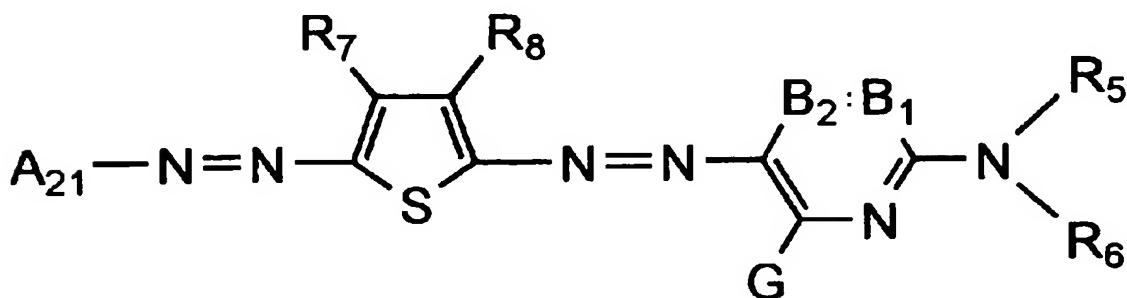
また、 $R_1$ と $R_5$ 、あるいは $R_5$ と $R_6$ が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

一般式(2-1)で表されるアゾ染料は、さらに下記一般式(2-2)で表される染料であることが好ましい。

一般式(2-2)

## 【0074】

## 【化27】



## 【0075】

上記一般式(2-2)中 $R_7$ および $R_8$ は、一般式(2-1)の $R_1$ と同義である。

## 【0076】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子および臭素原子が挙げられる。脂肪族基は、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置

換アルキニル基、アラルキル基および置換アラルキル基を意味する。脂肪族基は分岐を有していてもよく、また環を形成していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1～20であることが好ましく、1～16であることがさらに好ましい。アラルキル基および置換アラルキル基のアリール部分はフェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。脂肪族基の例には、メチル、エチル、ブチル、イソプロピル、t-ブチル、ヒドロキシエチル、メトキシエチル、シアノエチル、トリフルオロメチル、3-スルホプロピル、4-スルホブチル、シクロヘキシル基、ベンジル基、2-フェネチル基、ビニル基、およびアリル基を挙げることができる。

### 【0077】

1価の芳香族基はアリール基および置換アリール基を意味する。アリール基は、フェニルまたはナフチルであることが好ましく、フェニルが特に好ましい。1価の芳香族基の炭素原子数は6～20であることが好ましく、6から16がさらに好ましい。1価の芳香族基の例には、フェニル、p-トリル、p-メトキシフェニル、o-クロロフェニルおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニルが含まれる。2価の芳香族基は、これらの1価の芳香族基を2価にしたものであり、その例にはとしてフェニレン、p-トリレン、p-メトキシフェニレン、o-クロロフェニレンおよびm-(3-スルホプロピルアミノ)フェニレン、ナフチレンなどが含まれる。

### 【0078】

複素環基には、置換基を有する複素環基および無置換の複素環基が含まれる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。複素環基としては、5員または6員環の複素環基が好ましく、複素環のヘテロ原子としてはN、O、およびSをあげることができる。上記置換基の例には、脂肪族基、ハロゲン原子、アルキル及びアリールスルホニル基、アシル基、アシルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、イオン性親水性基などが含まれる。1価及び2価の複素環基に用いられる複素環の例には、ピリジン、チオフェン、チアゾール、ベンゾチアゾール、ベンズオキサゾール、及びフラン環が含まれる。

### 【0079】

カルバモイル基には、置換基を有するカルバモイル基および無置換のカルバモイル基が含まれる。前記置換基の例には、アルキル基が含まれる。前記カルバモイル基の例には、メチルカルバモイル基およびジメチルカルバモイル基が含まれる。

### 【0080】

アルコキシカルボニル基には、置換基を有するアルコキシカルボニル基および無置換のアルコキシカルボニル基が含まれる。アルコキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アルコキシカルボニル基の例には、メトキシカルボニル基およびエトキシカルボニル基が含まれる。

### 【0081】

アリールオキシカルボニル基には、置換基を有するアリールオキシカルボニル基および無置換のアリールオキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記アリールオキシカルボニル基の例には、フェノキシカルボニル基が含まれる。

### 【0082】

複素環オキシカルボニル基には、置換基を有する複素環オキシカルボニル基および無置換の複素環オキシカルボニル基が含まれる。複素環オキシカルボニル基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシカルボニル基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。前記複素環オキシカルボニル基の例には、2-ピリジルオキシカルボニル基が含まれる。

上記アシル基には、置換基を有するアシル基および無置換のアシル基が含まれる。前記アシル基としては、炭素原子数が1～20のアシル基が好ましい。上記置換基の例には、

イオン性親水性基が含まれる。上記アシル基の例には、アセチル基およびベンゾイル基が含まれる。

【0083】

アルコキシ基には、置換基を有するアルコキシ基および無置換のアルコキシ基が含まれる。アルコキシ基としては、炭素原子数が1～20のアルコキシ基が好ましい。置換基の例には、アルコキシ基、ヒドロキシル基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記アルコキシ基の例には、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基および3-カルボキシプロポキシ基が含まれる。

【0084】

アリールオキシ基には、置換基を有するアリールオキシ基および無置換のアリールオキシ基が含まれる。アリールオキシ基としては、炭素原子数が6～20のアリールオキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルコキシ基およびイオン性親水性基が含まれる。上記アリールオキシ基の例には、フェノキシ基、p-メトキシフェノキシ基およびo-メトキシフェノキシ基が含まれる。

【0085】

複素環オキシ基には、置換基を有する複素環オキシ基および無置換の複素環オキシ基が含まれる。上記複素環オキシ基としては、炭素原子数が2～20の複素環オキシ基が好ましい。上記置換基の例には、アルキル基、アルコキシ基、およびイオン性親水性基が含まれる。上記複素環オキシ基の例には、3-ピリジルオキシ基、3-チエニルオキシ基が含まれる。

【0086】

シリルオキシ基としては、炭素原子数が1～20の脂肪族基、芳香族基が置換したシリルオキシ基が好ましい。シリルオキシ基の例には、トリメチルシリルオキシ、ジフェニルメチルシリルオキシが含まれる。

【0087】

アシルオキシ基には、置換基を有するアシルオキシ基および無置換のアシルオキシ基が含まれる。アシルオキシ基としては、炭素原子数1～20のアシルオキシ基が好ましい。前記置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルオキシ基の例には、アセトキシ基およびベンゾイルオキシ基が含まれる。

【0088】

カルバモイルオキシ基には、置換基を有するカルバモイルオキシ基および無置換のカルバモイルオキシ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。カルバモイルオキシ基の例には、N-メチルカルバモイルオキシ基が含まれる。

【0089】

アルコキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基および無置換のアルコキシカルボニルオキシ基が含まれる。アルコキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルオキシ基が好ましい。アルコキシカルボニルオキシ基の例には、メトキシカルボニルオキシ基、イソプロポキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0090】

アリールオキシカルボニルオキシ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルオキシ基および無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基が含まれる。アリールオキシカルボニルオキシ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルオキシ基が好ましい。アリールオキシカルボニルオキシ基の例には、フェノキシカルボニルオキシ基が含まれる。

【0091】

アミノ基には、アルキル基、アリール基または複素環基で置換されたアミノ基が含まれ、アルキル基、アリール基および複素環基はさらに置換基を有していてもよい。アルキルアミノ基としては、炭素原子数1～20のアルキルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキルアミノ基の例には、メチルアミノ基およびジエ

チルアミノ基が含まれる。

アリールアミノ基には、置換基を有するアリールアミノ基および無置換のアリールアミノ基が含まれる。アリールアミノ基としては、炭素原子数が6～20のアリールアミノ基が好ましい。置換基の例としては、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。アリールアミノ基の例としては、アニリノ基および2-クロロフェニルアミノ基が含まれる。

複素環アミノ基には、置換基を有する複素環アミノ基および無置換の複素環アミノ基が含まれる。複素環アミノ基としては、炭素数2～20個の複素環アミノ基が好ましい。置換基の例としては、アルキル基、ハロゲン原子、およびイオン性親水性基が含まれる。

#### 【0092】

アシルアミノ基には、置換基を有するアシルアミノ基および無置換のアシルアミノ基が含まれる。前記アシルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアシルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アシルアミノ基の例には、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、N-フェニルアセチルアミノおよび3,5-ジスルホベンゾイルアミノ基が含まれる。

#### 【0093】

ウレイド基には、置換基を有するウレイド基および無置換のウレイド基が含まれる。ウレイド基としては、炭素原子数が1～20のウレイド基が好ましい。置換基の例には、アルキル基およびアリール基が含まれる。ウレイド基の例には、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基および3-フェニルウレイド基が含まれる。

#### 【0094】

スルファモイルアミノ基には、置換基を有するスルファモイルアミノ基および無置換のスルファモイルアミノ基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイルアミノ基の例には、N, N-ジプロピルスルファモイルアミノ基が含まれる。

#### 【0095】

アルコキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアルコキシカルボニルアミノ基および無置換のアルコキシカルボニルアミノ基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が2～20のアルコキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルコキシカルボニルアミノ基の例には、エトキシカルボニルアミノ基が含まれる。

#### 【0096】

アリールオキシカルボニルアミノ基には、置換基を有するアリールオキシカルボニルアミノ基および無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基としては、炭素原子数が7～20のアリールオキシカルボニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アリールオキシカルボニルアミノ基の例には、フェノキシカルボニルアミノ基が含まれる。

#### 【0097】

アルキル及びアリールスルホニルアミノ基には、置換基を有するアルキル及びアリールスルホニルアミノ基、および無置換のアルキル及びアリールスルホニルアミノ基が含まれる。スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～20のスルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。これらスルホニルアミノ基の例には、メチルスルホニルアミノ基、N-フェニル-メチルスルホニルアミノ基、フェニルスルホニルアミノ基、および3-カルボキシフェニルスルホニルアミノ基が含まれる。

#### 【0098】

複素環スルホニルアミノ基には、置換基を有する複素環スルホニルアミノ基および無置換の複素環スルホニルアミノ基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基としては、炭素原子数が1～12の複素環スルホニルアミノ基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニルアミノ基の例には、2-チオフェンスルホニルアミノ基、3-ピリジンスルホニルアミノ基が含まれる。

#### 【0099】

複素環スルホニル基には、置換基を有する複素環スルホニル基および無置換の複素環スルホニル基が含まれる。複素環スルホニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルホニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルホニル基の例には、2-チオフェンスルホニル基、3-ピリジンスルホニル基が含まれる。

#### 【0100】

複素環スルフィニル基には、置換基を有する複素環スルフィニル基および無置換の複素環スルフィニル基が含まれる。複素環スルフィニル基としては、炭素原子数が1～20の複素環スルフィニル基が好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。複素環スルフィニル基の例には、4-ピリジンスルフィニル基が含まれる。

#### 【0101】

アルキル、アリール及び複素環チオ基には、置換基を有するアルキル、アリール及び複素環チオ基と無置換のアルキル、アリール及び複素環チオ基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基としては、炭素原子数が1から20のものが好ましい。置換基の例には、イオン性親水性基が含まれる。アルキル、アリール及び複素環チオ基の例には、メチルチオ基、フェニルチオ基、2-ピリジルチオ基が含まれる。

#### 【0102】

アルキルおよびアリールスルホニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルホニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルホニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルホニル基の例としては、それぞれメチルスルホニル基およびフェニルスルホニル基を挙げることができる。

#### 【0103】

アルキルおよびアリールスルフィニル基には、置換基を有するアルキルおよびアリールスルフィニル基、無置換のアルキルおよびアリールスルフィニル基が含まれる。アルキルおよびアリールスルフィニル基の例としては、それぞれメチルスルフィニル基およびフェニルスルフィニル基を挙げることができる。

#### 【0104】

スルファモイル基には、置換基を有するスルファモイル基および無置換のスルファモイル基が含まれる。置換基の例には、アルキル基が含まれる。スルファモイル基の例には、ジメチルスルファモイル基およびジー（2-ヒドロキシエチル）スルファモイル基が含まれる。

#### 【0105】

次に、一般式（2）、（2-1）および（2-2）について説明する。

以下の説明において、基、置換基は、既に説明したことが適用される。

一般式（2）において、 $A_{21}$ 、 $B_{21}$ 、 $C$ は、それぞれ独立して、置換されていてもよい芳香族基（ $A_{21}$ 、 $C$ は1価の芳香族基、例えばアリール基； $B_{21}$ は2価の芳香族基、例えばアリーレン基）または置換されていてもよい複素環基（ $A_{21}$ 、 $C$ は1価の複素環基； $B_{21}$ は2価の複素環基）を表す。芳香族環の例としてはベンゼン環やナフタレン環をあげることができ、複素環のヘテロ原子としてはN、O、およびSをあげることができる。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していくてもよい。

置換基としてはアリールアゾ基または複素環アゾ基であってもよい。

また、 $A_{21}$ 、 $B_{21}$ 、 $C$ の少なくとも二つは、好ましくは複素環基である。

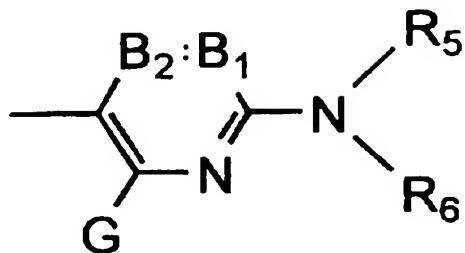
#### 【0106】

$C$ の好ましい複素環基として、下記一般式（2-3）で表される芳香族含窒素6員複素環基があげられる。 $C$ が、下記一般式（2-3）で表される芳香族含窒素6員複素環基である場合は、一般式（2）は一般式（2-1）に相当する。

一般式（2-3）

#### 【0107】

## 【化28】



## 【0108】

一般式(2-3)において、B<sub>1</sub>およびB<sub>2</sub>は、各々=CR<sub>1</sub>-および-CR<sub>2</sub>=を表すか、あるいはいずれか一方が窒素原子、他方が=CR<sub>1</sub>-または-CR<sub>2</sub>=を表すが、各々=CR<sub>1</sub>-、-CR<sub>2</sub>=を表すものがより好ましい。

R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルまたはアリールスルホニル基、スルファモイル基を表し、各基は更に置換基を有していても良い。R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>で表される好ましい置換基は、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基を挙げることができる。さらに好ましくは水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルまたはアリールスルホニル基である。最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。各基は更に置換基を有していても良い。但し、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>が同時に水素原子であることはない。

## 【0109】

G、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、シアノ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、複素環オキシカルボニル基、アシル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、複素環オキシ基、シリルオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキルもしくはアリールスルホニルアミノ基、複素環スルホニルアミノ基、ニトロ基、アルキル及びアリールチオ基、複素環チオ基、アルキル及びアリールスルホニル基、複素環スルホニル基、アルキル及びアリールスルフィニル基、複素環スルフィニル基、スルファモイル基、またはスルホ基を表し、各基は更に置換されていても良い。

## 【0110】

Gで表される置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、脂肪族基、芳香族基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、複素環オキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む)、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル及びアリールチオ基、または複素環チオ基が好ましく、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基(アルキルアミノ基、アリールアミノ基、複素環アミノ基を含む)またはアシルアミノ基であり、中でも水素原子、アニリノ基、アシルアミノ基が最も好ましい。各基は更に置換基を有していても良い。

## 【0111】

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>で表される好ましい置換基は、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、シアノ基を挙げることができる。各基は更に置換基を有していても良い。

R<sub>1</sub>とR<sub>5</sub>、あるいはR<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>が結合して5乃至6員環を形成しても良い。

$A_{21}$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $G$ で表される各置換基が更に置換基を有する場合の置換基としては、上記 $G$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ で挙げた置換基を挙げることができる。また、 $A_{21}$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $G$ 上のいずれかの位置に置換基としてさらにイオン性親水性基を有することが好ましい。

置換基としてのイオン性親水性基には、スルホ基、カルボキシル基、ホスホノ基および4級アンモニウム基等が含まれる。前記イオン性親水性基としては、カルボキシル基、ホスホノ基、およびスルホ基が好ましく、特にカルボキシル基、スルホ基が好ましい。カルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

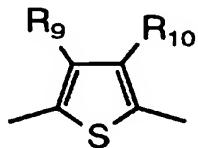
### 【0112】

$B_{21}$ が環構造であるときの好ましい複素環としてはチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環を挙げることができる。各複素環基は更に置換基を有していても良い。中でも下記一般式（a）から（e）で表されるチオフェン環、チアゾール環、イミダゾール環、ベンゾチアゾール環、チエノチアゾール環が好ましい。なお、 $m = n = 1$ であり、 $B_{21}$ が（a）で表されるチオフェン環であり、 $C$ が前記一般式（2-3）で表される構造であるときは、一般式（2）は一般式（2-2）に相当することになる。

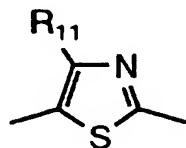
### 【0113】

#### 【化29】

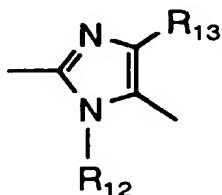
(a)



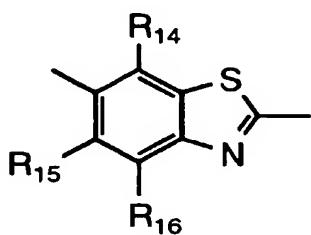
(b)



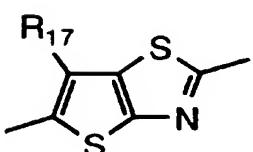
(c)



(d)



(e)



### 【0114】

上記一般式（a）から（e）において、 $R_9$ から $R_{17}$ は、一般式（2-1）における $G$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ と同義の置換基を表す。

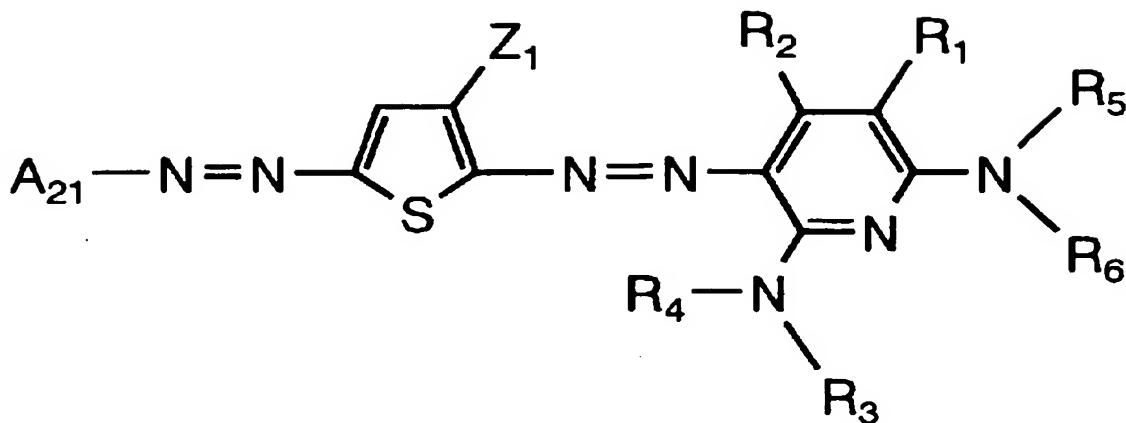
### 【0115】

本発明において、特に好ましい構造は、下記一般式（2-4）で表されるものである。

一般式（2-4）

### 【0116】

## 【化30】



## 【0117】

式中、 $Z_1$ はハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値が0.20以上の電子吸引性基を表す。 $Z_1$ は、 $\sigma_p$ 値が0.30以上の電子吸引性基であるのが好ましく、0.45以上の電子吸引性基が更に好ましく、0.60以上の電子吸引性基が特に好ましいが、1.0を超えないことが望ましい。好ましい具体的な置換基については後述する電子吸引性置換基を挙げることができるが、中でも、炭素数2～20のアシル基、炭素数2～20のアルキルオキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1～20のアルキルスルホニル基、炭素数6～20のアリールスルホニル基、炭素数1～20のカルバモイル基及び炭素数1～20のハロゲン化アルキル基が好ましい。特に好ましいものは、シアノ基、炭素数1～20のアルキルスルホニル基、炭素数6～20のアリールスルホニル基であり、最も好ましいものはシアノ基である。

## 【0118】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ は、一般式(2-1)と同義である。 $R_3$ 、 $R_4$ は、各々独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、またはスルファモイル基を表す。中でも、水素原子、芳香族基、複素環基、アシル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基が好ましく、水素原子、芳香族基、複素環基が特に好ましい。

## 【0119】

一般式(2-4)で説明した各基は更に置換基を有していても良い。これらの各基が更に置換基を有する場合、該置換基としては、一般式(2-1)で説明した置換基、G、 $R_1$ 、 $R_2$ で例示した基やイオン性親水性基が挙げられる。

ここで、本明細書中で用いられるハメットの置換基定数 $\sigma_p$ 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基定数には $\sigma_p$ 値と $\sigma_m$ 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lang's Handbook of Chemistry」第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。尚、本発明において各置換基をハメットの置換基定数 $\sigma_p$ により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる、文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に包まれるであろう置換基をも含むことはいうまでもない。また、本発明の一般式(1)または(2)の中には、ベンゼン誘導体ではないものも含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として、置換位置に関係なく $\sigma_p$ 値を使用する。本発明において、 $\sigma_p$ 値をこのような意味で使用する。

## 【0120】

ハメット置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.60 以上の電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル基、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル基）を例として挙げることができる。

ハメット  $\sigma_p$  値が 0.45 以上の電子吸引性基としては、上記に加えアシル基（例えばアセチル基）、アルコキシカルボニル基（例えばドデシルオキシカルボニル基）、アリールオキシカルボニル基（例えば、m-クロロフェノキシカルボニル）、アルキルスルフィニル基（例えば、n-プロピルスルフィニル）、アリールスルフィニル基（例えばフェニルスルフィニル）、スルファモイル基（例えば、N-エチルスルファモイル、N, N-ジメチルスルファモイル）、ハロゲン化アルキル基（例えば、トリフロロメチル）を挙げることができる。

ハメット置換基定数  $\sigma_p$  値が 0.30 以上の電子吸引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基（例えば、アセトキシ）、カルバモイル基（例えば、N-エチルカルバモイル、N, N-ジブチルカルバモイル）、ハロゲン化アルコキシ基（例えば、トリフロロメチルオキシ）、ハロゲン化アリールオキシ基（例えば、ペンタフロロフェニルオキシ）、スルホニルオキシ基（例えばメチルスルホニルオキシ基）、ハロゲン化アルキルチオ基（例えば、ジフロロメチルチオ）、2つ以上の  $\sigma_p$  値が 0.15 以上の電子吸引性基で置換されたアリール基（例えば、2, 4-ジニトロフェニル、ペンタクロロフェニル）、およびヘテロ環（例えば、2-ベンゾオキサゾリル、2-ベンゾチアゾリル、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル）を挙げることができる。

$\sigma_p$  値が 0.20 以上の電子吸引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

## 【0121】

前記一般式（2-2）で表されるアゾ色素として特に好ましい置換基の組み合わせは、R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> として好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、スルホニル基、アシル基であり、さらに好ましくは水素原子、アリール基、複素環基、スルホニル基であり、最も好ましくは、水素原子、アリール基、複素環基である。ただし、R<sub>5</sub> および R<sub>6</sub> が共に水素原子であることは無い。

G として、好ましくは、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アミノ基、アシルアミノ基であり、さらに好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、アシルアミノ基であり、もっとも好ましくは水素原子、アミノ基、アシルアミノ基である。

A<sub>21</sub> のうち、好ましくは芳香族基、ピリジン環、ピラゾール環、イミダゾール環、イソチアゾール環、ベンゾイソチアゾール環、チアジアゾール環、チアゾール環、ベンゾチアゾール環、トリアゾール環であり、さらには芳香族基、ピリジン環、イソチアゾール環、ベンゾイソチアゾール環、チアジアゾール環、ベンゾチアゾール環であり、最も好ましくは芳香族基、ピリジン環、ベンゾチアゾール環である。

B<sub>1</sub> および B<sub>2</sub> が、それぞれ = C R<sub>1</sub> - 、 - C R<sub>2</sub> = であり、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> は、各々好ましくは水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基であり、さらに好ましくは水素原子、アルキル基、カルボキシル基、シアノ基、カルバモイル基である。

## 【0122】

尚、前記一般式（2）で表される化合物の好ましい置換基の組み合わせについては、種々の置換基の少なくとも 1 つが前記の好ましい基である化合物が好ましく、より多くの種々の置換基が前記好ましい基である化合物がより好ましく、全ての置換基が前記好ましい基である化合物が最も好ましい。

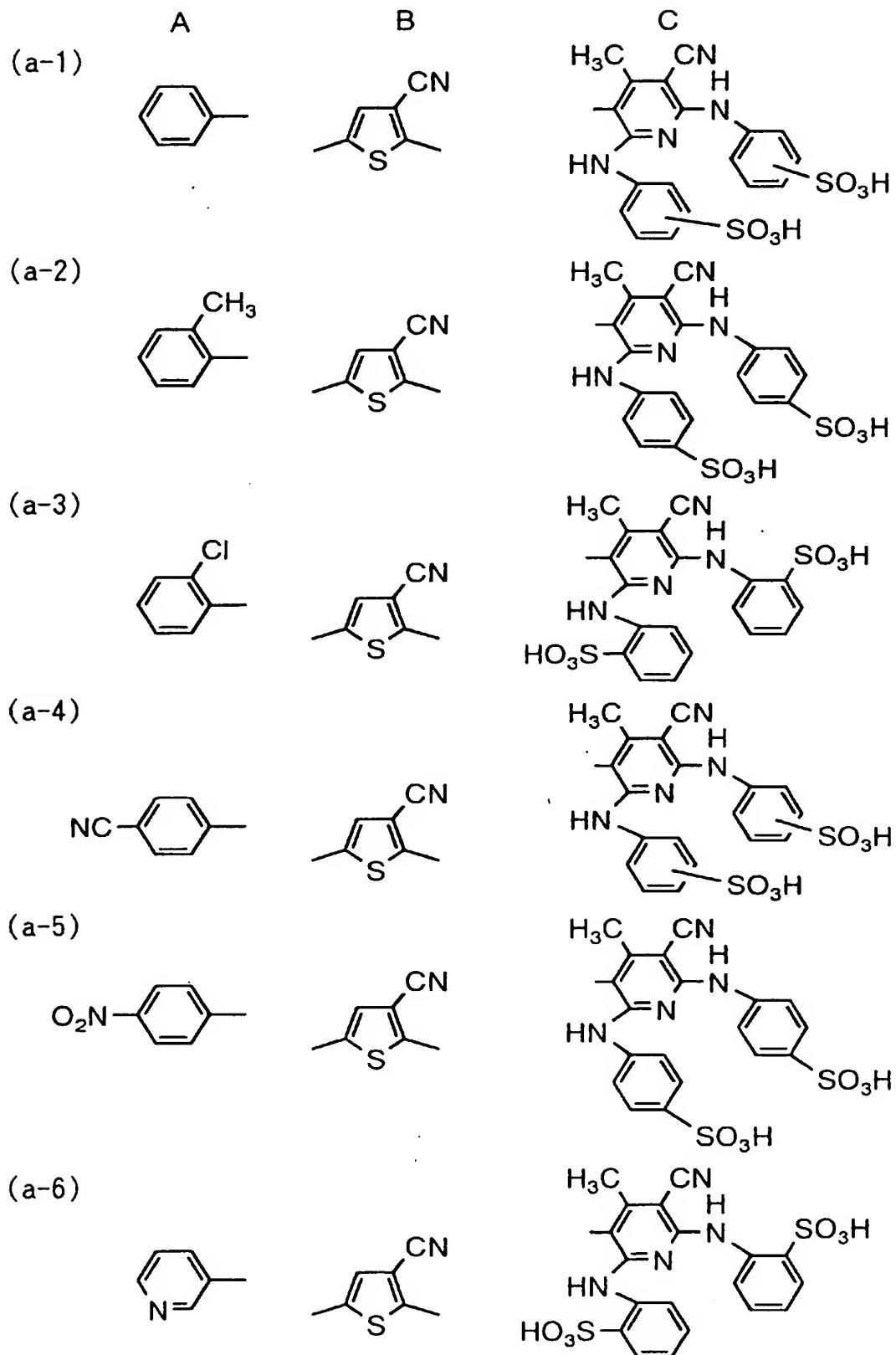
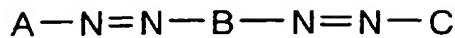
## 【0123】

前記一般式（2）で表されるアゾ色素の具体例を以下に示すが、本発明に用いられるアゾ色素は、下記の例に限定されるものではなく、またカルボキシル基、ホスホノ基およびスルホ基は塩の状態であってもよく、塩を形成する対イオンの例には、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン（例、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン）お

および有機カチオン（例、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラメチルグアニジウムイオン、テトラメチルホスホニウム）が含まれる。

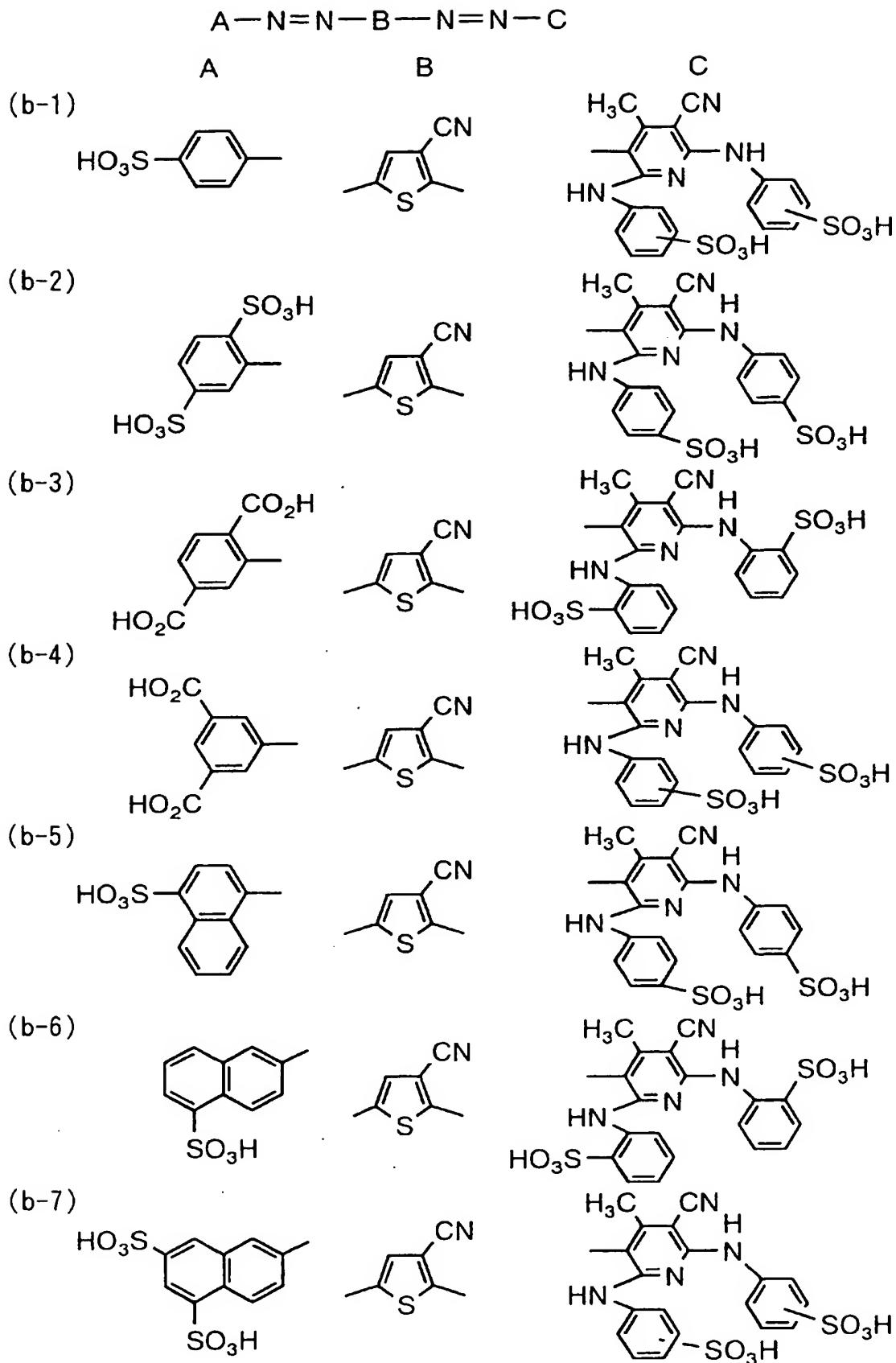
【0124】

【表 1】



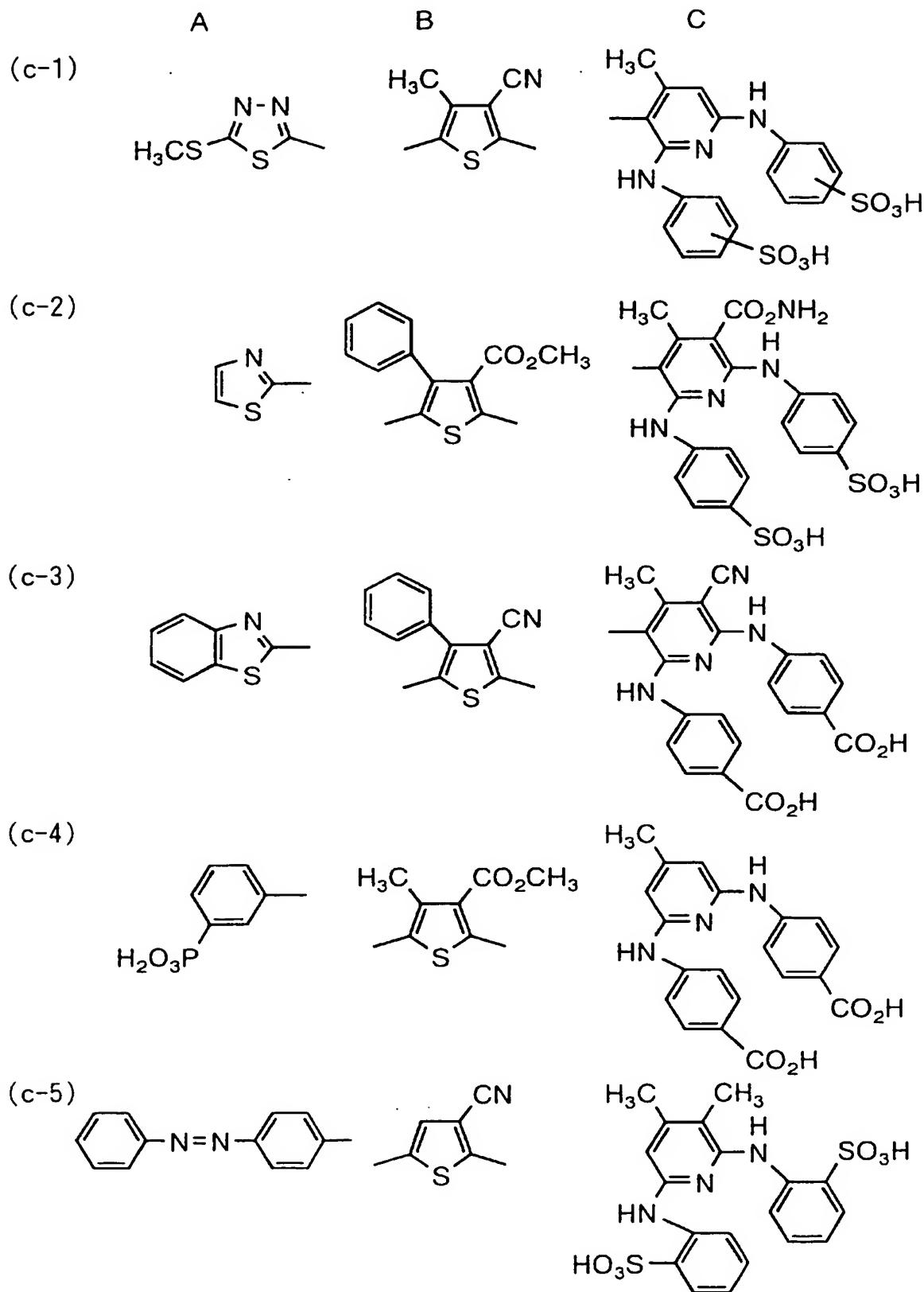
【0125】

【表2】

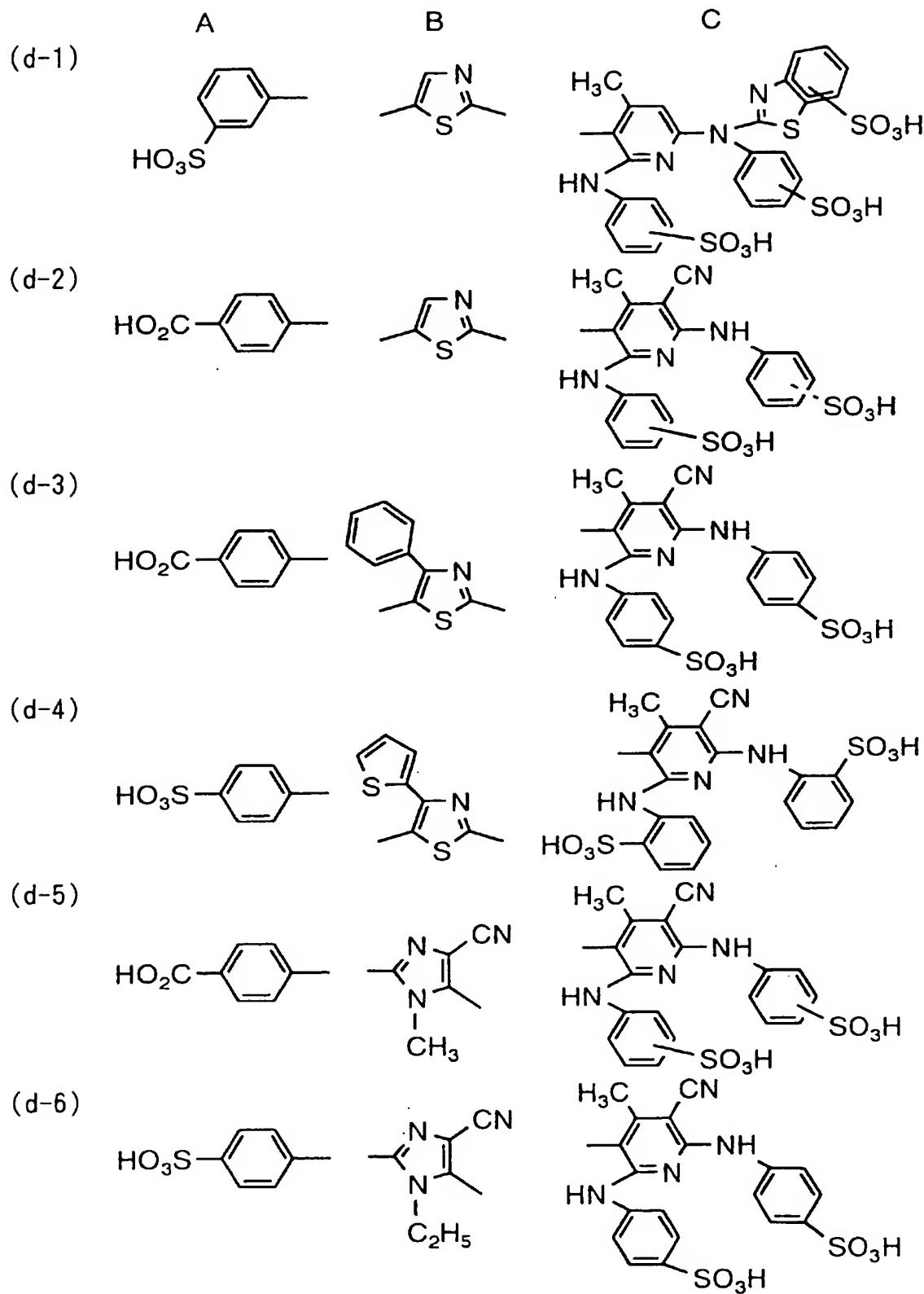


【0126】

【表 3】

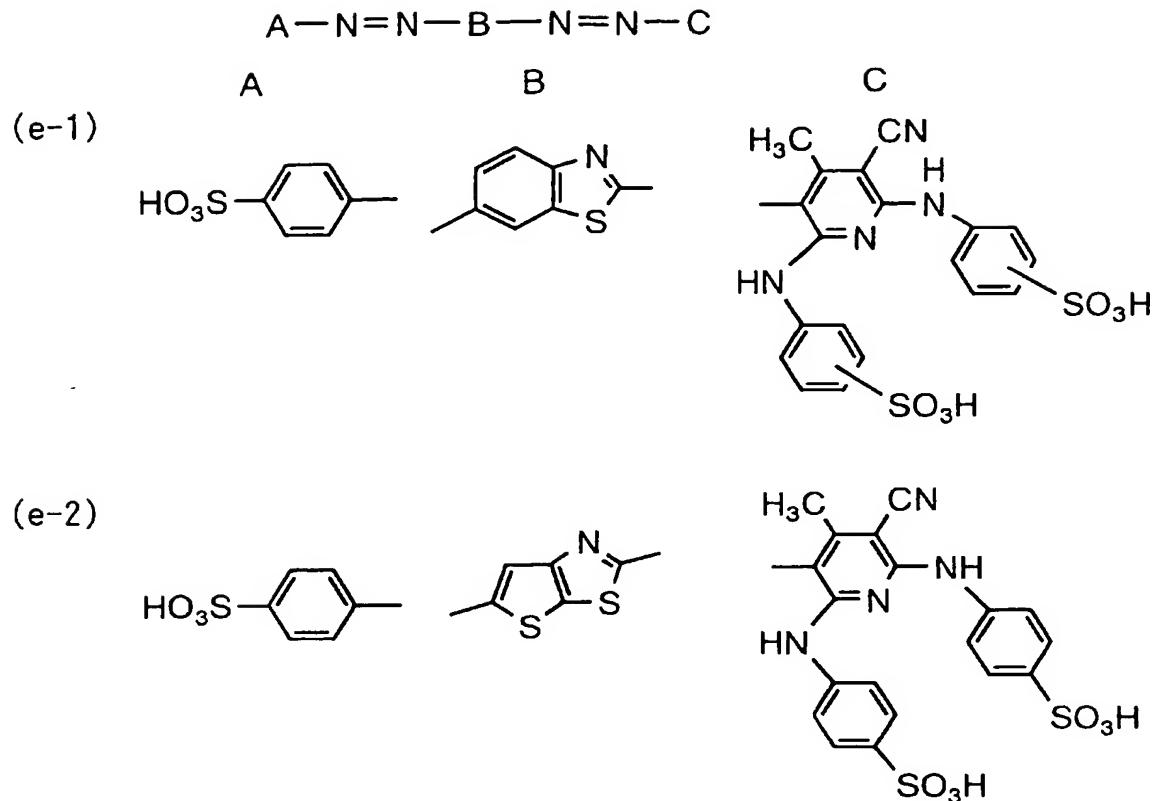


【表 4】



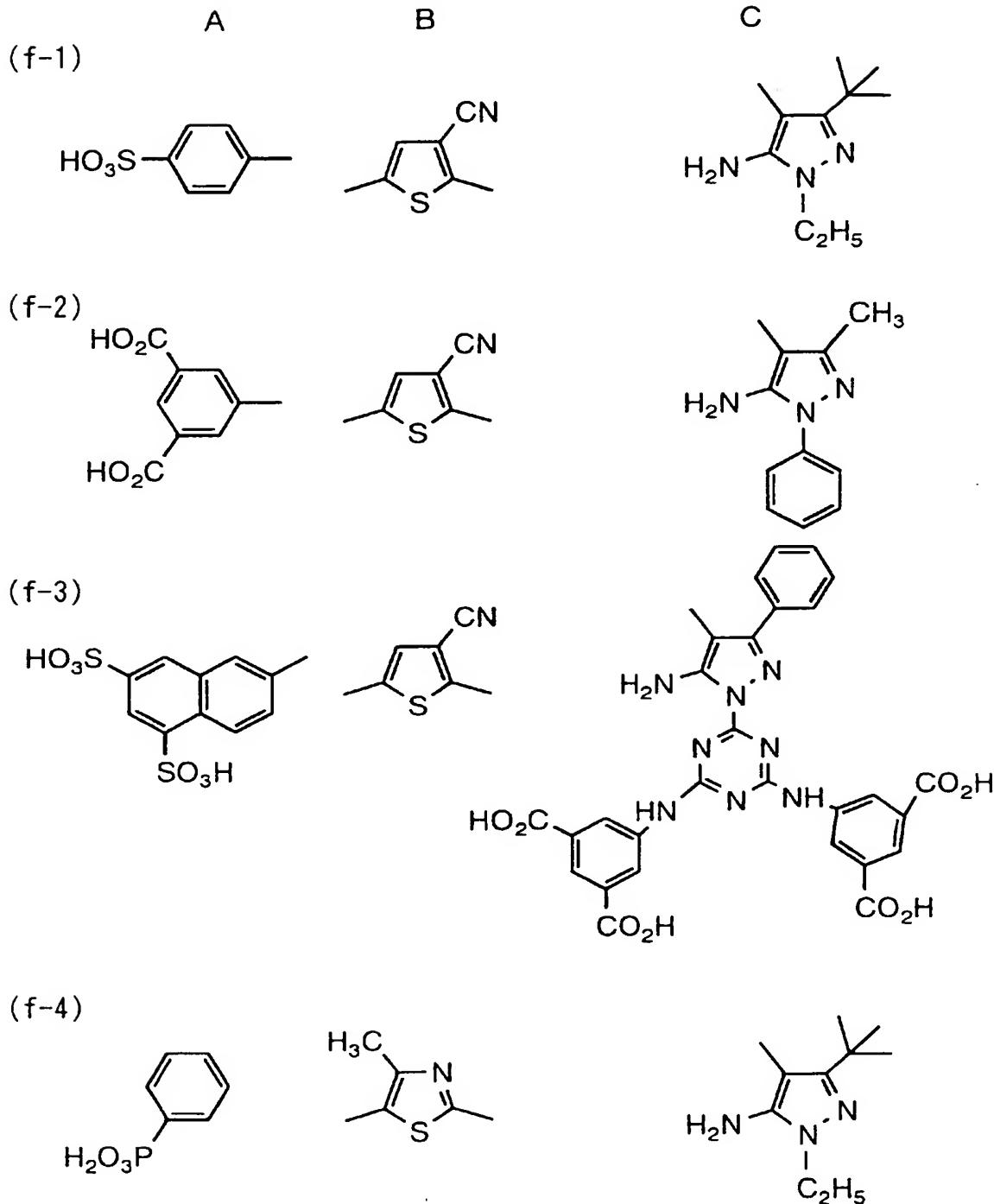
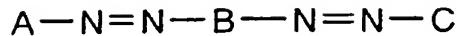
【0128】

【表5】



[0129]

【表6】



## 【0130】

前記一般式(2)、(2-1)、(2-2)、(2-4)で表される染料は、ジアゾ成分とカプラーとのカップリング反応によって合成することができる。主たる合成法としては、特願2002-113460号記載の方法により合成できる。

## 【0131】

この染料(L)単独で、画像品質の高い「(しまりのよい)黒」=観察光源によらず、かつB、G、Rのいずれかの色調が強調されにくい黒を実現できる場合は、この染料単独と前記イエロー染料とを用いてダークイエローインク用染料として使用することも可能で

あるが、通常はこの染料の吸収が低い領域をカバーする染料と併用して黒用染料とするのが一般的である。通常はイエロー領域に主吸収を有する染料や顔料と併用して、好ましい黒を実現する。イエロー染料としては請求項1の該イエロー染料の他に通常使用されるアゾ色素、アゾメチン色素などに代表される直接染料や酸性染料等を使用することもできる。顔料としては、ピグメント番号のついた一般的な顔料の水性分散物を併用することが可能である。

#### 【0132】

いずれの場合でも、前記酸化電位(Eox)は1.0V(vsSCE)である染料が好ましく、特に好ましくは、Eoxが1.2V(vsSCE)となる染料である。

#### 【0133】

本発明のインクジェット記録用ダークイエローインクは、前記 $\lambda_{max}$ が470nmより大きく750nm以下にある染料(黒用染料)をインク全体(全インク組成物)で0.001~10質量%含有し、好ましくは、0.005~5質量%含有する。

#### 【0134】

本発明のダークイエローインクでは、該イエロー染料と $\lambda_{max}$ が470nmより大きく750nm以下にある黒用染料を併用するという特徴を有する。染料を併用するときの、該イエロー染料の添加質量に対して、黒用染料の添加質量は、好ましくは0.01~50%、より好ましくは0.02~25%、さらに好ましくは0.1~15%、特に好ましくは1~10%である。

#### 【0135】

イエロー染料として後述のイエロー色素及び黄色顔料を併用してもよい。

#### 【0136】

本発明の前記イエロー染料及び $\lambda_{max}$ が470nmより大きく750nm以下にある黒用染料は実質的に水溶性又は水分散性のものである。特に本発明の染料を含むインク組成物は染料が水溶性のものであって、溶液タイプのインク組成物であることが好ましい。具体的には20℃における該染料の水への溶解度は2質量%以上であることが好ましく、より好ましくは5質量%以上である。

#### 【0137】

本発明における該イエロー染料及び $\lambda_{max}$ が470nmより大きく750nm以下にある黒用染料以外の色素は実質的に水溶性又は水分散性のものであることが好ましい。具体的には20℃における該色素の水への溶解度が2質量%以上が好ましく、より好ましくは5質量%以上である。

#### 【0138】

前記本発明の染料以外の併用可能な染料としては、トリアリールメタン染料、アントラキノン染料、アントラピリドン染料、アゾメチン染料、アゾ染料、シアニン染料、メロシアニン染料、オキソノール染料等当該分野で公知の染料を単独または組合せて使用することが可能である。中でも特にアゾ染料が好ましい。

#### 【0139】

より具体的には、イエロー染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類、ピラゾロン類、ピリドン類、開鎖型活性メチレン化合物類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分として開鎖型活性メチレン化合物類を有するアゾメチン染料；例えばベンジリデン染料やモノメチノキソノール染料等のようなメチノル染料；例えばナフトキノン染料、アントラキノン染料等のようなキノン系染料などがあり、これ以外の染料種としてはキノフタロン染料、ニトロ・ニトロソ染料、アクリジン染料、アクリジノン染料等を挙げることができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてイエローを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

#### 【0140】

マゼンタ染料としては、例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料；例えばカップリング成分としてピラゾロン類、ピラゾロトリアゾール類を有するアゾメチレン染料；例えばアリーリデン染料、スチリル染料、メロシアニン染料、オキソノール染料のようなメチレン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料、例えばナフトキノン、アントラキノン、アントラピリドンなどのようなキノン系染料、例えばジオキサジン染料等のような縮合多環系染料等を挙げができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてマゼンタを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

#### 【0141】

シアン染料としては、例えばインドアニリン染料、インドフェノール染料のようなアゾメチレン染料；シアニン染料、オキソノール染料、メロシアニン染料のようなポリメチレン染料；ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料のようなカルボニウム染料；フタロシアニン染料；アントラキノン染料；例えばカップリング成分としてフェノール類、ナフトール類、アニリン類を有するアリールもしくはヘテリルアゾ染料、インジゴ・チオインジゴ染料を挙げができる。これらの染料は、クロモフォアの一部が解離して初めてシアンを呈するものであってもよく、その場合のカウンターカチオンはアルカリ金属や、アンモニウムのような無機のカチオンであってもよいし、ピリジニウム、4級アンモニウム塩のような有機のカチオンであってもよく、さらにはそれらを部分構造に有するポリマーカチオンであってもよい。

#### 【0142】

水溶性染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料等が挙げられる。好ましいものとしては、

- C.I. ダイレクトレッド2、4、9、23、26、31、39、62、63、72、75、76、79、80、81、83、84、89、92、95、111、173、184、207、211、212、214、218、21、223、224、225、226、227、232、233、240、241、242、243、247
- C.I. ダイレクトバイオレット7、9、47、48、51、66、90、93、94、95、98、100、101
- C.I. ダイレクトイエロー8、9、11、12、27、28、29、33、35、39、41、44、50、53、58、59、68、86、87、93、95、96、98、100、106、108、109、110、130、132、142、144、161、163
- C.I. ダイレクトブルー1、10、15、22、25、55、67、68、71、76、77、78、80、84、86、87、90、98、106、108、109、151、156、158、159、160、168、189、192、193、194、199、200、201、202、203、207、211、213、214、218、225、229、236、237、244、248、249、251、252、264、270、280、288、289、291
- C.I. ダイレクトブラック9、17、19、22、32、51、56、62、69、77、80、91、94、97、108、112、113、114、117、118、121、122、125、132、146、154、166、168、173、199
- C.I. アシッドレッド35、42、52、57、62、80、82、111、114、118、119、127、128、131、143、151、154、158、249、254、257、261、263、266、289、299、301、305、336、337、361、396、397
- C.I. アシッドバイオレット5、34、43、47、48、90、103、126
- C.I. アシッドイエロー17、19、23、25、39、40、42、44、49、50、61、64、76、79、110、127、135、143、151、159、169、174、190、195、196、197、199、218、219、222、227
- C.I. アシッドブルー9、25、40、41、62、72、76、78、80、82、92、106、112、113、120、127：1、129、138、143、175、181、205、207、220、221、230、232、247、258、260、264、271、277、278、279、280、288、290、326
- C.I. アシッドブラック7、24、29、48、52：1、172
- C.I. リアクティブレッド3、13、17、19、21、22、23、24、29、35、37、40、41、43、45、49、55

- C.I. リアクティブバイオレット1、3、4、5、6、7、8、9、16、17、22、23、24、26、27、33、34
- C.I. リアクティブイエロー2、3、13、14、15、17、18、23、24、25、26、27、29、35、37、41、42
- C.I. リアクティブブルー2、3、5、8、10、13、14、15、17、18、19、21、25、26、27、28、29、38
- C.I. リアクティブブラック4、5、8、14、21、23、26、31、32、34
- C.I. ベーシックレッド12、13、14、15、18、22、23、24、25、27、29、35、36、38、39、45、46
- C.I. ベーシックバイオレット1、2、3、7、10、15、16、20、21、25、27、28、35、37、39、40、48
- C.I. ベーシックイエロー1、2、4、11、13、14、15、19、21、23、24、25、28、29、32、36、39、40
- C.I. ベーシックブルー1、3、5、7、9、22、26、41、45、46、47、54、57、60、62、65、66、69、71
- C.I. ベーシックブラック8、等が挙げられる。

#### 【0143】

また、併用することができる他の色素の例としては、前記の染料及び下記の顔料を挙げることができる。

#### 【0144】

本発明に用いられる顔料としては、市販のものの他、各種文献に記載されている公知のものが利用できる。文献に関してはカラーインデックス(The Society of Dyers and Colourists編)、「改訂新版顔料便覧」日本顔料技術協会編(1989年刊)、「最新顔料応用技術」CMC出版(1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版(1984年刊)、W. Herbst, K. Hunger共著によるIndustrial Organic Pigments (VCHVerlagsgesellschaft、1993年刊)等がある。具体的には、有機顔料ではアゾ顔料(アゾレーキ顔料、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料)、多環式顔料(フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、インジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料等)、染付けレーキ顔料(酸性または塩基性染料のレーキ顔料)、アジン顔料等があり、無機顔料では、黄色顔料のC. I. Pigment Yellow 34、37、42、53など、赤系顔料のC. I. Pigment Red 101、108など、青系顔料のC. I. Pigment Blue 27、29、17:1など、黒系顔料のC. I. Pigment Black 7、マグネタイトなど、白系顔料のC. I. Pigment White 4、6、18、21などを挙げることができる。

#### 【0145】

画像形成用に好ましい色調を持つ顔料としては、青ないしシアン顔料ではフタロシアニン顔料、アントラキノン系のインダントロン顔料(たとえばC. I. Pigment Blue 60など)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料が好ましく、特にフタロシアニン顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Blue 15:1、同15:2、同15:3、同15:4、同15:6などの銅フタロシアニン、モノクロロないし低塩素化銅フタロシアニン、アルミニウムフタロシアニンでは欧州特許860475号に記載の顔料、C. I. Pigment Blue 16である無金属フタロシアニン、中心金属がZn、Ni、Tiであるフタロシアニンなど、中でも好ましいものはC. I. Pigment Blue 15:3、同15:4、アルミニウムフタロシアニン)が最も好ましい。

#### 【0146】

赤ないし紫色の顔料では、アゾ顔料(好ましい例としては、C. I. Pigment Red 3、同5、同11、同22、同38、同48:1、同48:2、同48:3、同48:4、同49:1、同52:1、同53:1、同57:1、同63:2、同144、同146、同184)など、中でも好ましいものはC. I. Pigment Red 5 7:1、同146、同184)、キナクリドン系顔料(好ましい例としてはC. I. Pigment Red 122、同192、同202、同207、同209、C. I. Pigment Violet 19、同42、なかでも好ましいも

のはC. I. Pigment Red 122)、染め付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニウム顔料（好ましい例としてはキサンテン系のC. I. Pigment Red 81:1、C. I. Pigment Violet 1、同2、同3、同27、同39）、ジオキサジン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 23、同37）、ジケトピロロピロール系顔料（例えばC. I. Pigment Red 254）、ペリレン顔料（例えばC. I. Pigment Violet 29）、アントラキノン系顔料（例えばC. I. Pigment Violet 5:1、同31、同33）、チオインジゴ系（例えばC. I. Pigment Red 38、同88）が好ましく用いられる。

#### 【0147】

黄色顔料としては、アゾ顔料（好ましい例としてはモノアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 1、3、74、98、ジスアゾ顔料系のC. I. Pigment Yellow 12、13、14、16、17、83、総合アゾ系のC. I. Pigment Yellow 93、94、95、128、155、ベンズイミダゾロン系のC. I. Pigment Yellow 120、151、154、156、180など、なかでも好ましいものはベンジジン系化合物を原料に使用したもの）、イソインドリン・イソインドリノン系顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 109、110、137、139など）、キノフタロン顔料（好ましい例としてはC. I. Pigment Yellow 138など）、フラバントロン顔料（例えばC. I. Pigment Yellow 24など）が好ましく用いられる。

#### 【0148】

黒顔料としては、無機顔料（好ましくは例としてはカーボンブラック、マグネットイト）やアニリンブラックを好ましいものとして挙げることができる。

この他、オレンジ顔料（C. I. Pigment Orange 13、16など）や緑顔料（C. I. Pigment Green 7など）を使用してもよい。

#### 【0149】

本発明に使用できる顔料は、上述の裸の顔料であっても良いし、表面処理を施された顔料でも良い。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート、ジアゾニウム塩から生じるラジカルなど）を顔料表面に結合させる方法などが考えられ、次の文献や特許に記載されている。

- (1) 金属石鹼の性質と応用（幸書房）
- (2) 印刷インキ印刷（CMC出版 1984）
- (3) 最新顔料応用技術（CMC出版 1986）
- (4) 米国特許5,554,739号、同5,571,311号
- (5) 特開平9-151342号、同10-140065号、同10-292143号、同11-166145号

特に、上記(4)の米国特許に記載されたジアゾニウム塩をカーボンブラックに作用させて調製された自己分散性顔料や、上記(5)の日本特許に記載された方法で調製されたカプセル化顔料は、インク中に余分な分散剤を使用することなく分散安定性が得られるため特に有効である。

#### 【0150】

本発明においては、顔料はさらに分散剤を用いて分散されていてもよい。分散剤は、用いる顔料に合わせて公知の種々のもの、例えば界面活性剤型の低分子分散剤や高分子型分散剤を用いることが出来る。分散剤の例としては特開平3-69949号、欧州特許549486号等に記載のものを挙げることができる。また、分散剤を使用する際に分散剤の顔料への吸着を促進するためにシナジストと呼ばれる顔料誘導体を添加してもよい。

本発明に使用できる顔料の粒径は、分散後で0.01～10μの範囲であることが好ましく、0.05～1μであることが更に好ましい。

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造時に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、縦型あるいは横型のアジテーターミル、アトライター、コロイドミル、ボールミル、3本ロールミル、パールミル、スーパー・ミル、インペラー、デスパーサー、KDミル、ダイナトロン、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986）に記載がある。

#### 【0151】

次に、本発明のインクジェット記録用インク（組成物）に含有され得る他の成分について説明する。

本発明のインクジェット記録用インク組成物は、界面活性剤を含有することができ、これにより、インク組成物の液物性を調整することで、インク組成物の吐出安定性を向上させ、画像の耐水性の向上や印字したインク組成物の滲みの防止などに優れた効果を持たせることができる。

界面活性剤としては、例えばドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルオキシスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアニオン性界面活性剤、セチルピリジニウムクロライド、トリメチルセチルアンモニウムクロライド、テロラブチルアンモニウムクロライド等のカチオン性界面活性剤や、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のノニオン性界面活性剤などが挙げられる。中でも特にノニオン系界面活性剤が好ましく使用される。

#### 【0152】

界面活性剤の含有量はインク組成物に対して0.001～15質量%、好ましくは0.005～10質量%、更に好ましくは0.01～5質量%である。

#### 【0153】

本発明のインクジェット記録用インクは、水性媒体中に染料と界面活性剤を溶解および／または分散させることによって作製することができる。本発明における「水性媒体」とは、水又は水と少量の水混和性有機溶剤との混合物に、必要に応じて潤滑剤、安定剤、防腐剤等の添加剤を添加したものを意味する。

#### 【0154】

本発明において用いることができる水混和性有機溶剤（水溶性有機溶剤を含む）の例には、アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール）、多価アルコール類（例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール）、グリコール誘導体（例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングルコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングルコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジアセテート、エチレングルコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル）、アミン（例えば、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、モルホリン、N-エチルモルホリン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ポリエチレンイミン、テトラメチルプロピレンジアミン）およびその他の極性溶媒（例えば、ホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドン、2-オキサゾリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、アセトニトリル、アセトン）が挙げられる。尚、前記水混和性有機溶剤は、2種類以上を併用してもよい。本発明では、なかでも、沸点が150℃以上の水溶性有機溶剤が好ましく用いられる。

#### 【0155】

前記染料が油溶性染料の場合は、該油溶性染料を高沸点有機溶媒中に溶解させ、水性媒体中に乳化分散させることによって調製することができる。

本発明に用いられる高沸点有機溶媒の沸点は150℃以上であるが、好ましくは170

℃以上である。

例えば、フタール酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、ビス（2, 4-ジ-tert-アミルフェニル）イソフタレート、ビス（1, 1-ジエチルプロピル）フタレート）、リン酸又はホスホンのエステル類（例えば、ジフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジオクチルブチルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスフェート）、安息香酸エステル酸（例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、2, 4-ジクロロベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-p-ヒドロキシベンゾエート）、アミド類（例えば、N, N-ジエチルドデカンアミド、N, N-ジエチルラウリルアミド）、アルコール類またはフェノール類（イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-tert-アミルフェノールなど）、脂肪族エステル類（例えば、コハク酸ジブトキシエチル、コハク酸ジ-2-エチルヘキシル、テトラデカン酸2-ヘキシルデシル、クエン酸トリブチル、ジエチルアゼレート、イソステアリラクテート、トリオクチルシトレート）、アニリン誘導体（N, N-ジブチル-2-ブトキシ-5-tert-オクチルアニリンなど）、塩素化パラフィン類（塩素含有量10%～80%のパラフィン類）、トリメシン酸エステル類（例えば、トリメシン酸トリブチル）、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン、フェノール類（例えば、2, 4-ジ-tert-アミルフェノール、4-ドデシルオキシフェノール、4-ドデシルオキシカルボニルフェノール、4-（4-ドデシルオキシフェニルスルホニル）フェノール）、カルボン酸類（例えば、2-（2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ酪酸、2-エトキシオクタンデカン酸）、アルキルリン酸類（例えば、ジ-2（エチルヘキシル）リン酸、ジフェニルリン酸）などが挙げられる。高沸点有機溶媒は油溶性染料に対して質量比で0.01～3倍量、好ましくは0.01～1.0倍量で使用できる。

これらの高沸点有機溶媒は単独で使用しても、数種の混合〔例えばトリクロレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ（2-エチルヘキシル）セバケート、ジブチルフタレートとポリ（N-tert-ブチルアクリルアミド）〕で使用してもよい。

#### 【0156】

本発明において用いられる高沸点有機溶媒の前記以外の化合物例及び／またはこれら高沸点有機溶媒の合成方法は例えば米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851号、同第4,278,757号、同第4,353,979号、同第4,363,873号、同第4,430,421号、同第4,430,422号、同第4,464,464号、同第4,483,918号、同第4,540,657号、同第4,684,606号、同第4,728,599号、同第4,745,049号、同第4,935,321号、同第5,013,639号、欧州特許第276,319A号、同第286,253A号、同第289,820A号、同第309,158A号、同第309,159A号、同第309,160A号、同第509,311A号、同第510,576A号、東独特許第147,009号、同第157,147号、同第159,573号、同第225,240A号、英国特許第2,091,124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

上記高沸点有機溶媒は、油溶性染料に対し、質量比で0.01～3.0倍量、好ましく

は0.01～1.0倍量で使用する。

【0157】

本発明では油溶性性染料や高沸点有機溶媒は、水性媒体中に乳化分散して用いられる。乳化分散の際、乳化性の観点から場合によっては低沸点有機溶媒を用いることができる。低沸点有機溶媒としては、常圧で沸点約30℃以上150℃以下の有機溶媒である。例えばエステル類（例えばエチルアセテート、ブチルアセテート、エチルプロピオネート、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート）、アルコール類（例えばイソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、セカンダリーブチルアルコール）、ケトン類（例えばメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン）、エーテル類（例えばテトラヒドロフラン、ジオキサン）等が好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

【0158】

乳化分散は、高沸点有機溶媒と場合によっては低沸点有機溶媒の混合溶媒に染料を溶かした油相を、水を主体とした水相中に分散し、油相の微小油滴を作るために行われる。この際、水相、油相のいずれか又は両方に、後述する界面活性剤、潤滑剤、染料安定化剤、乳化安定剤、防腐剤、防黴剤等の添加剤を必要に応じて添加することができる。

乳化法としては水相中に油相を添加する方法が一般的であるが、油相中に水相を滴下して行く、いわゆる転相乳化法も好ましく用いることができる。

【0159】

本発明の乳化分散する際には、種々の界面活性剤を用いることができる。例えば脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンズルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー等のノニオン系界面活性剤が好ましい。また、アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFYNOLS (Air Products & Chemicals社) も好ましく用いられる。また、N, N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)～(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

【0160】

また、乳化直後の安定化を図る目的で、上記界面活性剤と併用して水溶性ポリマーを添加することもできる。水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミドやこれらの共重合体が好ましく用いられる。また多糖類、カゼイン、ゼラチン等の天然水溶性ポリマーを用いるのも好ましい。さらに染料分散物の安定化のためには実質的に水性媒体中に溶解しないアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、オレフィン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アクリロニトリル類の重合により得られるポリビニルやポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート等も併用することができる。これらのポリマーは- $SO_3^-$ 、- $COO^-$ を含有していることが好ましい。これらの実質的に水性媒体中に溶解しないポリマーを併用する場合、高沸点有機溶媒の20質量%以下用いられることが好ましく、10質量%以下で用いられることがより好ましい。

【0161】

乳化分散により油溶性性染料や高沸点有機溶媒を分散させて水性インク組成物とする場合、特に重要なのはその粒子サイズのコントロールである。インクジェットにより画像

を形成した際の、色純度や濃度を高めるには平均粒子サイズを小さくすることが必須である。体積平均粒子サイズで好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $5\text{ }\sim\text{ }100\text{ nm}$ である。

前記分散粒子の体積平均粒径および粒度分布の測定方法には静的光散乱法、動的光散乱法、遠心沈降法のほか、実験化学講座第4版の417～418ページに記載されている方法を用いるなど、公知の方法で容易に測定することができる。例えば、インク組成物中の粒子濃度が0.1～1質量%になるように蒸留水で希釈して、市販の体積平均粒子サイズ測定機（例えば、マイクロトラックUPA（日機装（株）製））で容易に測定できる。更に、レーザードップラー効果を利用した動的光散乱法は、小サイズまで粒径測定が可能であり特に好ましい。

体積平均粒径とは粒子体積で重み付けした平均粒径であり、粒子の集合において、個々の粒子の直径にその粒子の体積を乗じたものの総和を粒子の総体積で割ったものである。体積平均粒径については「高分子ラテックスの化学」（室井宗一著 高分子刊行会）」119ページに記載がある。

#### 【0162】

また、粗大粒子の存在も印刷性能に非常に大きな役割を示すことが明らかになった。即ち、粗大粒子がヘッドのノズルを詰まらせる、あるいは詰まらないまでも汚れを形成することによってインクの不吐出や吐出のヨレを生じ、印刷性能に重大な影響を与えることが分かった。これを防止するためには、インクにした時にインク $1\text{ }\mu\text{l}$ 中で $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を10個以下、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子を1000個以下に抑えることが重要である。

これらの粗大粒子を除去する方法としては、公知の遠心分離法、精密濾過法等を用いることができる。これらの分離手段は乳化分散直後に行ってもよいし、乳化分散物に湿潤剤や界面活性剤等の各種添加剤を加えた後、インクカートリッジに充填する直前でもよい。

平均粒子サイズを小さくし、且つ粗大粒子を無くす有効な手段として、機械的な乳化装置を用いることができる。

#### 【0163】

乳化装置としては、簡単なスターラーやインペラーオン搅拌方式、インライン搅拌方式、コロイドミル等のミル方式、超音波方式など公知の装置を用いることができるが、高圧ホモジナイザーの使用は特に好ましいものである。

高圧ホモジナイザーは、米国特許4533254号、特開平6-47264号等に詳細な機構が記載されているが、市販の装置としては、ゴーリンホモジナイザー（A. P. V GAULIN INC.）、マイクロフルイダイザー（MICROFLUIDEX INC.）、アルティマイザー（株式会社スギノマシン）等がある。

また、近年になって米国特許5720551号に記載されているような、超高压ジェット流内で微粒子化する機構を備えた高圧ホモジナイザーは本発明の乳化分散に特に有効である。この超高压ジェット流を用いた乳化装置の例として、DEBEE2000（BEE INTERNATIONAL LTD.）があげられる。

#### 【0164】

高圧乳化分散装置で乳化する際の圧力は $50\text{ MPa}$ 以上であり、好ましくは $60\text{ MPa}$ 以上、更に好ましくは $180\text{ MPa}$ 以上である。

例えば、搅拌乳化機で乳化した後、高圧ホモジナイザーを通す等の方法で2種以上の乳化装置を併用するのは特に好ましい方法である。また、一度これらの乳化装置で乳化分散した後、湿潤剤や界面活性剤等の添加剤を添加した後、カートリッジにインクを充填する間に再度高圧ホモジナイザーを通過させる方法も好ましい方法である。

高沸点有機溶媒に加えて低沸点有機溶媒を含む場合、乳化物の安定性及び安全衛生上の観点から低沸点溶媒を除去するのが好ましい。低沸点溶媒を除去する方法は溶媒の種類に応じて各種の公知の方法を用いることができる。即ち、蒸発法、真空蒸発法、限外濾過法等である。この低沸点有機溶剤の除去工程は乳化直後、できるだけ速やかに行うのが好ましい。

#### 【0165】

本発明で得られたインクジェット記録用インク組成物には、インクの噴射口での乾燥による目詰まりを防止するための乾燥防止剤、インクを紙によりよく浸透させるための浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、分散剤、分散安定剤、防黴剤、防錆剤、pH調整剤、消泡剤、キレート剤等の添加剤を適宜選択して適量使用することができる。

#### 【0166】

乾燥防止剤としては水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。具体的な例としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオジグリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類、エチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、ジエチレングリコールモノメチル(又はエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノエチル(又はブチル)エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物、ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物、尿素誘導体が挙げられる。これらのうちグリセリン、ジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。また上記の乾燥防止剤は単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。これらの乾燥防止剤はインク中に10~50質量%含有することが好ましい。

#### 【0167】

浸透促進剤としてはエタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジ(トリ)エチレングリコールモノブチルエーテル、1,2-ヘキサンジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムやノニオン性界面活性剤等を用いることができる。これらはインク中に10~30質量%含有すれば充分な効果があり、印字の滲み、紙抜け(プリントスルー)を起こさない添加量の範囲で使用するのが好ましい。

#### 【0168】

本発明で画像の保存性を向上させるために使用される紫外線吸収剤としては特開昭58-185677号公報、同61-190537号公報、特開平2-782号公報、同5-197075号公報、同9-34057号公報等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭46-2784号公報、特開平5-194483号公報、米国特許第3214463号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭48-30492号公報、同56-21141号公報、特開平10-88106号公報等に記載された桂皮酸系化合物、特開平4-298503号公報、同8-53427号公報、同8-239368号公報、同10-182621号公報、特表平8-501291号公報等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチディスクロージャーNo. 24239号に記載された化合物やスチルベン系、ベンズオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤も用いることができる。

#### 【0169】

本発明では、画像の保存性を向上させるために使用される酸化防止剤としては、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤を使用することができる。有機の褪色防止剤としてはハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコキシアニリン類、ヘテロ環類などがあり、金属錯体としてはニッケル錯体、亜鉛錯体などがある。より具体的にはリサーチディスクロージャーNo. 17643の第VIIのIないしJ項、同No. 15162、同No. 18716の650頁左欄、同No. 36544の527頁、同No. 307105の872頁、同No. 15162に引用された特許に記載された化合物や特開昭62-215272号公報の127頁~137頁に記載された代表的化合物の一般式及び化合物例に含まれる化合物を使用することができる。

#### 【0170】

本発明に使用される防黴剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオニ-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンおよびその塩等が挙げられる。これらはインク中に0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。

尚、これらの詳細については「防菌防黴剤事典」（日本防菌防黴学会事典編集委員会編）等に記載されている。

また、防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライド、四硝酸ペニタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライド、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは、インク中に0.02~5.00質量%使用するのが好ましい。

### 【0171】

本発明に使用されるpH調整剤は、pH調節、分散安定性付与などの点で好適に使用する事ができ、25℃でのインクのpHが8~11に調整されていることが好ましい。pHが8未満である場合は染料の溶解性が低下してノズルが詰まりやすく、11を超えると耐水性が劣化する傾向がある。pH調整剤としては、塩基性のものとして有機塩基、無機アルカリ等が、酸性のものとして有機酸、無機酸等が挙げられる。

前記有機塩基としては、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン等が挙げられる。前記無機アルカリとしては、アルカリ金属の水酸化物（例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等）、炭酸塩（例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等）、アンモニウム等が挙げられる。また、前記有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、トリフルオロ酢酸、アルキルスルホン酸等が挙げられる。前記無機酸としては、塩酸、硫酸、リン酸等が挙げられる。

### 【0172】

前記した界面活性剤とは別に表面張力調整剤として、ノニオン、カチオンあるいはアニオン界面活性剤が挙げられる。例えばアニオン系界面活性剤としては脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等を挙げることができ、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンプロックコポリマー等を挙げができる。アセチレン系ポリオキシエチレンオキシド界面活性剤であるSURFY NOLS (Air Products & Chemicals社)も好ましく用いられる。また、N,N-ジメチル-N-アルキルアミンオキシドのようなアミンオキシド型の両性界面活性剤等も好ましい。更に、特開昭59-157, 636号の第(37)~(38)頁、リサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)記載の界面活性剤として挙げたものも使うことができる。

本発明で用いるインクの表面張力は動的・静的表面張力のいずれも、25℃において20~50mN/m以下であることが好ましく、20~40mN/m以下であることが更に好ましい。表面張力が50mN/mを超えると吐出安定性、混色時にじみ、ひげ等印字品質が著しく低下する。また、インクの表面張力を20mN/m以下にすると吐出時、ハード表面へのインクの付着等により印字不良となる場合がある。

### 【0173】

本発明のインク粘度は、25℃において1~20mPa·sである。更に好ましくは2~15mPa·sであり、特に好ましくは2~10mPa·sである。30mPa·sを超えると記録画像の定着速度が遅くなり、吐出性能も低下する。1mPa·s未満では、記録画像がにじむために品位が低下する。

粘度の調製はインク溶剤の添加量で任意に調製可能である。インク溶剤として例えば、

グリセリン、ジエチレングリコール、トリエタノールアミン、2-ピロリドン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどがある。

また、粘度調整剤を使用してもよい。粘度調整剤としては、例えば、セルロース類、ポリビニルアルコールなどの水溶性ポリマーやノニオン系界面活性剤等が挙げられる。更に詳しくは、「粘度調製技術」（技術情報協会、1999年）第9章、及び「インクジェットプリンタ用ケミカルズ（98増補）—材料の開発動向・展望調査—」（シーエムシー、1997年）162～174頁に記載されている。

#### 【0174】

また本発明では分散剤、分散安定剤として上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤、消泡剤としてフッソ系、シリコーン系化合物やEDTAに代表されるれるキレート剤等も必要に応じて使用することができる。

#### 【0175】

本発明のインクを調液する際には、水溶性インクの場合、まず水に溶解することが好ましい。そのあと、各種溶剤や添加物を添加し、溶解、混合して均一なインクとする。

このときの溶解方法としては、攪拌による溶解、超音波照射による溶解、振とうによる溶解等種々の方法が使用可能である。中でも特に攪拌法が好ましく使用される。攪拌を行う場合、当該分野では公知の流動攪拌や反転アジャーヤやディゾルバを利用した剪断力を利用した攪拌など、種々の方式が利用可能である。一方では、磁気攪拌子のように、容器底面との剪断力を利用した攪拌法も好ましく利用できる。

#### 【0176】

本発明の画像記録方法に用いられる反射型メディアである記録紙及び記録フィルムについて説明する。記録紙及び記録フィルムにおける支持体はLBKP、NBKP等の化学パルプ、GP、PGW、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGP等の機械パルプ、DIP等の古紙パルプ等をからなり、必要に応じて従来の公知の顔料、バインダー、サイズ剤、定着剤、カチオン剤、紙力増強剤等の添加剤を混合し、長網抄紙機、円網抄紙機等の各種装置で製造されたもの等が使用可能である。これらの支持体の他に合成紙、プラスチックフィルムシートのいずれであってもよく、支持体の厚み10～250μm、坪量は10～250g/m<sup>2</sup>が望ましい。

支持体にそのままインク受容層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよいし、デンプン、ポリビニルアルコール等でサイズプレスやアンカーコート層を設けた後、インク受容層及びバックコート層を設けて受像材料としてもよい。さらに支持体には、マシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー装置により平坦化処理を行ってもよい。

本発明では支持体としては、両面をポリオレフィン（例、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブテンおよびそれらのコポリマー）でラミネートした紙およびプラスチックフィルムがより好ましく用いられる。ポリオレフィンポリオレフィン中に、白色顔料（例、酸化チタン、酸化亜鉛）または色味付け染料（例、コバルトブルー、群青、酸化ネオジウム）を添加することが好ましい。

#### 【0177】

支持体上に設けられるインク受容層には、多孔質材料や水性バインダーが含有される。また、インク受容層には顔料を含むのが好ましく、顔料としては、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、クレー、珪藻土、合成非晶質シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、二酸化チタン、硫化亜鉛、炭酸亜鉛等の無機白色顔料、スチレン系ピグメント、アクリル系ピグメント、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。特に好ましくは、多孔性の白色無機顔料がよく、特に細孔面積が大きい合成非晶質シリカ等が好適である。合成非晶質シリカは、乾式製造法によって得られる無水珪酸及び湿式製造法によって得られる含水珪酸のいずれも使用可能であるが、特に含水珪酸を使用することが望ましい。これらの顔料は2種以上

を併用してもよい。

【0178】

インク受容層に含有される水性バインダーとしては、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド、ポリアルキレンオキサイド誘導体等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。これらの水性バインダーは単独または2種以上併用して用いることができる。本発明においては、これらの中でも特にポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコールが顔料に対する付着性、インク受容層の耐剥離性の点で好適である。

【0179】

インク受容層は、顔料及び水性バインダーの他に媒染剤、耐水化剤、耐光性向上剤、界面活性剤、硬膜剤その他の添加剤を含有することができる。

【0180】

インク受容層中に添加する媒染剤は、不動化されていることが好ましい。そのためには、ポリマー媒染剤が好ましく用いられる。

ポリマー媒染剤については、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号の各明細書に記載がある。特開平1-161236号公報の212~215頁に記載のポリマー媒染剤を含有する受像材料が特に好ましい。同公報記載のポリマー媒染剤を用いると、優れた画質の画像が得られ、かつ画像の耐光性が改善される。

【0181】

耐水化剤は、画像の耐水化に有効であり、これらの耐水化剤としては、特にカチオン樹脂が望ましい。このようなカチオン樹脂としては、ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン、ポリエチレンイミン、ポリアミンスルホン、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合物、カチオンポリアクリラミド、コロイダルシリカ等が挙げられ、これらのカチオン樹脂の中で特にポリアミドポリアミンエピクロルヒドリンが好適である。これらのカチオン樹脂の含有量は、インク受容層の全固形分に対して1~15質量%が好ましく、特に3~10質量%であることが好ましい。

【0182】

耐光性向上剤としては、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、ヒンダーアミン系酸化防止剤、ベンゾフェノン等のベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤等が挙げられる。これらの中で特に硫酸亜鉛が好適である。

【0183】

界面活性剤は、塗布助剤、剥離性改良剤、スペリ性改良剤あるいは帶電防止剤として機能する。界面活性剤については、特開昭62-173463号、同62-183457号の各公報に記載がある。

界面活性剤の代わりに有機フルオロ化合物を用いてもよい。有機フルオロ化合物は、疎水性であることが好ましい。有機フルオロ化合物の例には、フッ素系界面活性剤、オイル状フッ素系化合物（例、フッ素油）および固体状フッ素化合物樹脂（例、四フッ化エチレン樹脂）が含まれる。有機フルオロ化合物については、特公昭57-9053号（第8~17欄）、特開昭61-20994号、同62-135826号の各公報に記載がある。

【0184】

硬膜剤としては特開平1-161236号公報の222頁に記載されている材料等を用

いることが出来る。

【0185】

その他のインク受容層に添加される添加剤としては、顔料分散剤、増粘剤、消泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、pH調整剤、マット剤、硬膜剤等が挙げられる。尚、インク受容層は1層でも2層でもよい。

【0186】

記録紙及び記録フィルムには、バックコート層を設けることもでき、この層に添加可能な成分としては、白色顔料、水性バインダー、その他の成分が挙げられる。

バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0187】

バックコート層に含有される水性バインダーとしては、スチレン/マレイン酸塩共重合体、スチレン/アクリル酸塩共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、デンプン、カチオン化デンプン、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防腐剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0188】

インクジェット記録紙及び記録フィルムの構成層（バック層を含む）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。ポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止のような膜物性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開昭62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を媒染剤を含む層に添加すると、層のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が高いポリマー微粒子分散物をバック層に添加しても、カールを防止できる。

【0189】

本発明では、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式例えば静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式（圧力パルス方式）、電気信号を音響ビームに変えインクに照射して放射圧を利用してインクを吐出させる音響インクジェット方式、及びインクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット（バブルジェット）方式等に用いられる。

インクジェット記録方式には、フォトインクと称する濃度の低いインクを小さい体積で多数射出する方式、実質的に同じ色相で濃度の異なる複数のインクを用いて画質を改良する方式や無色透明のインクを用いる方式が含まれる。

【0190】

本発明のインクジェット記録用インクは、インクジェット記録以外の用途に使用することもできる。例えば、ディスプレイ画像用材料、室内装飾材料の画像形成材料および屋外装飾材料の画像形成材料などに使用が可能である。

【0191】

ディスプレイ画像用材料としては、ポスター、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、商業宣伝用チラシ、包装紙、ラッピング材料、紙袋、ビニール袋、パッケージ材料、看板、

交通機関（自動車、バス、電車など）の側面に描画や添付した画像、ロゴ入りの洋服、等各種の物を指す。本発明の染料をディスプレイ画像の形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0192】

室内装飾材料としては、壁紙、装飾小物（置物や人形など）、照明器具の部材、家具の部材、床や天井のデザイン部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像の他、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0193】

屋外装飾材料としては、壁材、ルーフィング材、看板、ガーデニング材料屋外装飾小物（置物や人形など）、屋外照明器具の部材等各種の物を指す。本発明の染料を画像形成材料とする場合、その画像とは狭義の画像ののみならず、抽象的なデザイン、文字、幾何学的なパターンなど、人間が認知可能な染料によるパターンをすべて含む。

【0194】

以上のような用途において、パターンが形成されるメディアとしては、紙、繊維、布（不織布も含む）、プラスチック、金属、セラミックス等種々の物を挙げることができる。染色形態としては、媒染、捺染、もしくは反応性基を導入した反応性染料の形で色素を固定化することもできる。この中で、好ましくは媒染形態で染色されることが好ましい。

【0195】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例1】

【0196】

下記の成分に超純水（抵抗値  $18\text{ M}\Omega$  以上）を加え 1 リッターとした後、30～40℃で加熱しながら 1 時間攪拌した。その後、平均孔径  $0.25\text{ }\mu\text{m}$  のミクロフィルターで減圧濾過してイエローインク液 Y-101を調製した。

【イエローインク Y-101処方】

（固形分）

本発明のイエロー染料 (YI-58)	35g/l
プロキセル	5g/l
尿素	10g/l

（液体成分）

トリエチレングリコールモノブチルエーテル (TGB)	100g/l
グリセリン (GR)	115g/l
ジエチレングリコール (DEG)	70g/l
2-ピロリドン	35g/l
トリエタノールアミン (TEA)	8g/l
サーフィノールSTG (SW)	10g/l

さらに上記処方で黒用染料を加えたダークイエローインク液 DY-101を調製した。

【ダークイエローインク DY-101処方】

（固形分）

本発明のイエロー染料 (YI-58)	35g/l
黒用染料 (BL-1)	2g/l
プロキセル	5g/l
尿素	10g/l

（液体成分）

トリエチレングリコールモノブチルエーテル (TGB)	100g/l
グリセリン (GR)	115g/l
ジエチレングリコール (DEG)	70g/l

2-ピロリドン	35g/l
トリエタノールアミン(TEA)	8g/l
サーフィノールSTG(SW)	10g/l

これらのインクに対して、比較染料として、次の2種のイエロー染料、黒用染料X及び他の本発明の染料を用いて、他の添加物組成はY-101またはDY-101と同様にした、イエローインクならびにダークイエローインクを作製した。

1) ここで使用したイエロー染料(YI-58)の酸化電位は、染料の1mmol/l水溶液を用いた滴下水銀電極法、サイクリックボルタンメトリー(CV)法、回転リングディスク電極法のいずれの測定法においても、1.0V(vs SCE)以上であった。上記のCV法により、イエロー染料(YI-59、YI-51、YI-26)の酸化電位は1.03~1.05であった。イエロー染料(C)及びイエロー染料(D)の酸化電位が1.0V(vs SCE)未満である。

上記と同様にして測定したBL-1、BL-2、及び染料Xの酸化電位は、各々、1.28、1.30及び0.71であった。

2) ここで使用したイエロー染料の  $I(\lambda_{max} + 70nm) / I(\lambda_{max})$  [吸光度比]の値については、イエロー染料(D)が0.4より大、イエロー染料(C)が0.4より小である。他の染料の[吸光度比]の値を下記の括弧内に示す。

YI-58 (0.10) YI-59 (0.11)、YI-51 (0.098)、YI-26 (0.10)

3) イエロー染料の強制褪色速度定数の値を下記に示す。

YI-58: 0.00085

YI-59: 0.0010

YI-51: 0.00097

YI-26: 0.00092

イエロー染料(C): 0.072

イエロー染料(D): 0.095

また、インクの比較タイプとしてエプソン(株)社製のPM-950Cのイエローインクカートリッジ、ダークイエローインクカートリッジを使用した。

以上の染料の組み合わせは下記の表に示した如くである。

【0197】

【表7】

(表7)

No.	イエロー染料	ダークイエローインクに混合する染料
PM-950C(Y,DY) (比較例)	—	—
Y-101,DY-101(本発明)	YI-58	BL-1
Y-102,DY-102(比較例)	C	BL-1
Y-103,DY-103(比較例)	D	BL-1
Y-104,DY-104(比較例)	YI-59	X
Y-105,DY-105(本発明)	YI-59	BL-1
Y-106,DY-106(本発明)	YI-26	BL-2
Y-107,DY-107(本発明)	YI-51	BL-1

【0198】

これらのインクをEPSON社製インクジェットプリンターPM-950Cのイエローインク・ダークイエローインクのカートリッジに装填し、その他の色のインクはPM-950Cのインクを用いて、階段状に濃度が変化したイエローの単色画像パターンならびにグレーの画像パターンを印字させた。また、これとは別にISO/JIS 12640のテスト画像チャートを用いて画像の色調を目視評価した。受像シートは富士写真フィルム(株)製インクジェットペーパー

フォト光沢紙「画彩」に画像を印刷し、画像品質ならびにインクの吐出性と画像堅牢性の評価を行った。

(評価実験)

画像保存性評価は、人物のポートレート画像を5サンプル作成し、以下の評価を行った。

(1) 光堅牢性は、アトラス社製ウェザーメーターを用いた画像にキセノン光（8万5千ルックス）を7日照射した後、暗室に保存したサンプルと比較して、画像として大きな破綻がないものをA、人物の画像について劣化が激しいものをB、全ての画像が破綻してしまったものをCとした。

(2) 熱堅牢性については、80°C 70%RHの条件下に10日間、試料を保存して、同様の評価を行った。

(3) 耐オゾン性については、前記画像を形成したフォト光沢紙を、オゾンガス濃度が0.5 ppmに設定されたボックス内に7日間放置し、同様の評価を行った。

ボックス内のオゾンガス濃度は、APPPLICS製オゾンガスモニター（モデル：OZG-EM-01）を用いて設定した。

得られた結果を下表に示す。

【0199】

【表8】

(表8)

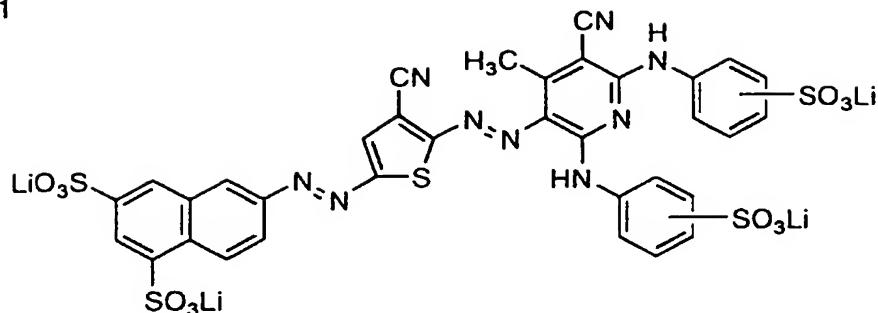
No.	光堅牢性	熱堅牢性	O <sub>3</sub> 堅牢性
PM-950C(Y,DY) (比較例)	B	B	C
Y-101,DY-101(本発明)	A	A	A
Y-102,DY-102(比較例)	C	B	C
Y-103,DY-103(比較例)	C	B	C
Y-104,DY-104(比較例)	B	A	C
Y-105,DY-105(本発明)	A	A	A
Y-106,DY-106(本発明)	A	A	A
Y-107,DY-107(本発明)	A	A	A

【0200】

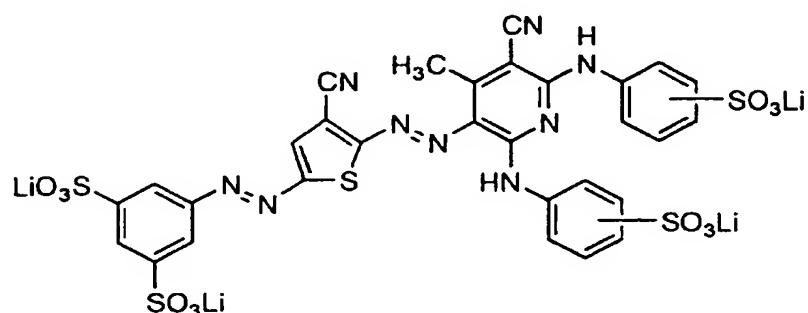
用いた染料の化学式を下記に示す。

【化31】

BL-1



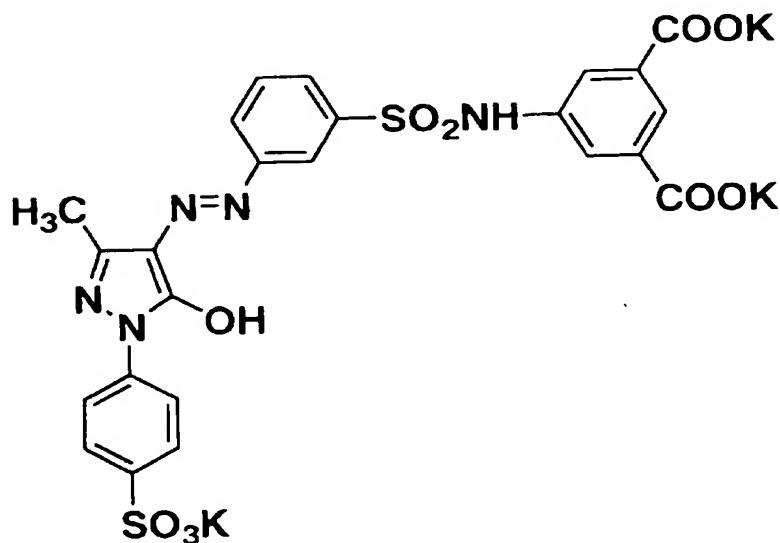
BL-2



【0201】

【化32】

C



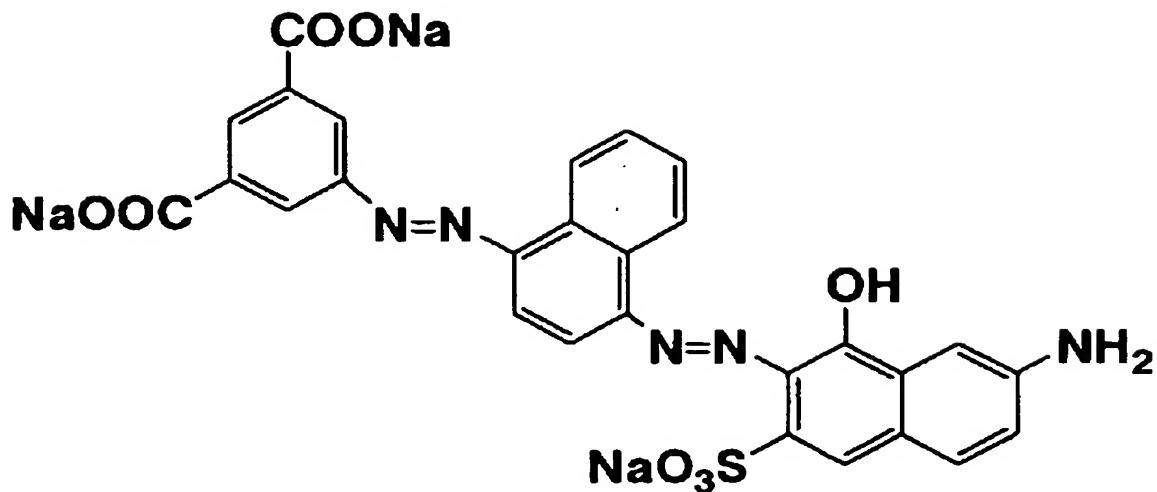
D

Direct Yellow 11

【0202】

【化33】

染料X



【0203】

上記の表の結果から、本発明のインクを使用した系ではすべての性能で比較例に対して勝っていることがわかった。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】オゾン耐性に優れたインクジェット用ダークイエローインクを提供する。

【解決手段】 $\lambda_{max}$ が390～470nmにあり、 $\lambda_{max}$ の吸光度I( $\lambda_{max}$ )と、 $\lambda_{max}+70$ nmの吸光度I( $\lambda_{max}+70$ )との比I( $\lambda_{max}+70$ )／I( $\lambda_{max}$ )が、0.4以下であるイエロー染料の1種以上、及び $\lambda_{max}$ が470より大きく750nm以下にある染料の1種以上を水性媒体中に溶解及び／又は分散したインクを反射型メディアに階段パターンを形成するように印画した後に、反射スペクトルを測定し、イエロー領域における $\lambda_{max}$ が、0.90～1.10の点となるような反射スペクトルを与えるポイントを選出し、該イエロー領域の $\lambda_{max}$ 濃度( $D_B$ )、470より大きく750nm以下に存在するもう一方の $\lambda_{max}$ 濃度( $D_X$ )とし、この印画物を、5ppmのオゾンを常時発生可能なオゾン褪色試験機で強制的に褪色させ、前記 $D_B$ 及び $D_X$ が初期濃度の80%となる時間から求めた強制褪色速度定数がいずれも $5.0 \times 10^{-2}$  [hour<sup>-1</sup>]以下であるインクジェット用カラーインク。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-386207
受付番号	50301892791
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 15 年 11 月 20 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000005201
【住所又は居所】	神奈川県南足柄市中沼 210 番地
【氏名又は名称】	富士写真フィルム株式会社

## 【代理人】

【識別番号】	100105647
【住所又は居所】	東京都港区赤坂一丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 28 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	小栗 昌平

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100105474
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 28 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	本多 弘徳

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100108589
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 28 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	市川 利光

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100115107
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 28 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	高松 猛

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100090343
【住所又は居所】	東京都港区赤坂 1 丁目 12 番 32 号 アーク森ビル 28 階 栄光特許事務所
【氏名又は名称】	栗宇 百合子



特願 2003-386207

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フィルム株式会社